

**Einwirkung von Ammoniumhalogeniden  
auf  
Scandium und Gadolinium**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Norbert Böhmer  
aus Porz-Wahn

**Köln 2001**

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer  
Priv.-Doz. Dr. M. Wickleder

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2001

Wer was zu sagen hat, hat keine Eile.  
Er läßt sich Zeit  
und sagt's in einer Zeile.

(Erich Kästner)

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Juli 1999 bis August 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für seine großzügige Förderung und Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.



## Abstract

Durch Umsetzung von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{F}$  konnte  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  einkristallin dargestellt werden.  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  kristallisiert im Kryolith-Typ, wobei  $\text{Sc}^{3+}$  und ein Teil der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen verzerrt oktaedrisch von Fluorid-Ionen umgeben sind. Durch DTA/TG-Messungen wie auch durch in-situ-Pulverdiffraktometrie konnte das thermische Verhalten von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  sowohl unter inerten (Ar) als auch reaktiven ( $\text{NH}_3$ ) Bedingungen aufgeklärt werden. Demnach verhält sich die Verbindung ähnlich wie die analoge des Aluminiums und nicht wie das entsprechende Fluorid des Galliums. Tiefblaue Einkristalle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]$  entstanden als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{F}$  in einer Kupferampulle. Als Baueinheiten liegen in der Kristallstruktur jeweils voneinander isolierte quadratisch-planare  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kationen und oktaedrische  $[\text{ScF}_6]^{3-}$ -Anionen vor.

Bei der Umsetzung von  $\text{ScCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Verhältnis 1 : 3 entstanden farblose Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ . Die Verbindung kristallisiert monoklin und ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$ .  $\text{Sc}^{3+}$  ist oktaedrisch von Chlorid-Ionen umgeben. Die Oktaeder zeigen das Motiv der kubisch-dichtesten Packung.

Die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  wurde in Form hellgelber Kristalle bei der Umsetzung von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  erhalten. Sie kristallisiert orthorhombisch im Erythrosiderit-Typ. Die  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch von fünf Bromid-Ionen und einem Ammin-Liganden koordiniert. Die Verbindung wurde spektroskopisch untersucht.

Durch Umsetzung von Scandiumhydrid und  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 6 erhielt man farblose Kristalle von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ . Die Verbindung kristallisiert triklin und ist isotyp zu  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . Gemäß  $[\text{ScBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{ScBr}_4(\text{NH}_3)_2]^-$  ist  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  salzartig aufgebaut. Das Kation ist ein elongierter, das Anion ein gestauchter Oktaeder, die gemeinsam das Motiv einer verzerrt kubisch-dichtesten Packung ergeben. Die Struktur läßt sich auch als inverser  $\text{BiI}_3$ -Typ beschreiben. Um weitere Erkenntnisse über das System  $\text{Sc}/\text{NH}_4\text{Br}$  zu erlangen, wurden an  $\text{ScBr}_3$  thermoanalytische Untersuchungen in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre vorgenommen.

Bei der Umsetzung von Gadolinium mit  $\text{NH}_4\text{F}$  in Verhältnis 1 : 6 konnte  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  einkristallin dargestellt werden.  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  kristallisiert monoklin und nicht wie früher gefunden im orthorhombischen Kristallsystem. Die Verbindung neigt zur Verzwillingung, wodurch eine höhere Symmetrie vorgetäuscht wird. Man findet zwei „Sets“ von  $[\text{GdF}_6]$ -Polyedern, die durch das Zwillingsgesetz ineinander überführbar sind. Das thermische Verhalten wurde mit DTA/TG-Methoden untersucht.

Farblose Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  erhielt man bei der Umsetzung von Gadolinium mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Die Verbindung kristallisiert triklin in einem bislang unbekannten Strukturtyp. Durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen läßt sich die Struktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  aus dem  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ und dem  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ ableiten.

Weiterhin konnte bei einer Nebenreaktion  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  erstmalig einkristallin dargestellt werden.

## Abstract

The reaction of scandium with  $\text{NH}_4\text{F}$  yields  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  in single crystalline form.  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  is isotypic with cryolite with the  $\text{Sc}^{3+}$  and the  $\text{NH}_4^+$  ions in octahedral coordination of  $\text{F}^-$  ions. The thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  was investigated by means of DTA/TG measurements and in-situ powder diffraction under inert (Ar) and reactive ( $\text{NH}_3$ ) conditions, respectively. Thus, the compound behaves similarly to the respective aluminium fluoride and not like  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ .

Deep blue single crystals of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  were obtained as a by-product when the reaction of scandium with  $\text{NH}_4\text{F}$  was carried out in a copper ampoule. The crystal structure of the triclinic compound consists of square planar  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  cations and  $[\text{ScF}_6]^{3-}$  octahedra.

Fusion of  $\text{ScCl}_3$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in a molar ratio of 1:3 led to colorless single crystals of  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ . The monoclinic compound is isotypic with the high-temperature modification of  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$ . In the crystal structure  $[\text{ScCl}_6]$  octahedra are formed which are stacked in the fashion of a cubic closest packing of spheres.

Light yellow single crystals of  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  formed during the reaction of scandium with  $\text{NH}_4\text{Br}$ . The orthorhombic compound is isotypic with the mineral erythrosiderite and contains the  $\text{Sc}^{3+}$  ion in a distorted octahedral surrounding of five  $\text{Br}^-$  ions and one  $\text{NH}_3$  ligand. The presence of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NH}_3$  was proven by means of IR spectroscopy.

From the reaction of  $\text{ScH}_2$  and  $\text{NH}_4\text{Br}$  in a molar ratio of 1:6 transparent colorless single crystals of  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  were obtained. The compound is triclinic and isotypic with  $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  and may be formulated as a salt according to  $[\text{ScBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{ScBr}_4(\text{NH}_3)_2]^-$ . The cation is a slightly elongated, the anion a slightly compressed octahedron. Thermoanalytical investigation of  $\text{ScBr}_3$  under  $\text{NH}_3$  atmosphere have been undertaken in order to obtain further information for the system  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{Sc}$ .

$\text{NH}_4\text{GdF}_4$  was obtained in single crystalline form by the reaction of gadolinium with  $\text{NH}_4\text{F}$  in a molar ratio of 1:6. The compound is monoclinic and not orthorhombic as previously reported. The orthorhombic symmetry is pretended due to twinning leading to two independent  $[\text{GdF}_9]$  polyhedra. The thermal behavior of  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  was studied by DTA/TG measurements.

The reaction of gadolinium with  $\text{NH}_4\text{Br}$  led to colorless single crystals of  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$ . The triclinic compound shows a new type of structure which is closely related to those of  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  and  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ , respectively. This can also be shown by group-subgroup relations.

Furthermore,  $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  was obtained by a side reaction in single crystalline form for the first time.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II Allgemeiner Teil</b>	<b>3</b>
<b>1 Apparative Methoden</b>	<b>3</b>
1.1 Die „Monel-Methode“	3
1.2 Trocknung von Ammoniumhalogeniden	4
1.3 Ampullenmaterial	4
1.4 Verschweißen und Abschmelzen der Metallampullen	5
1.5 Die Argon-Glove-Box	6
1.6 Der Versuchsaufbau	6
1.7 Verwendete Chemikalien und Geräte	7
<b>2 Physikalische Methoden</b>	<b>8</b>
2.1 Röntgenographische Methoden	8
2.1.1 Pulverdiffraktometrie	8
2.1.2 In-situ zeit- und temperaturlaufgelöste Pulverdiffraktometrie	9
2.1.3 Image-Plate-Diffraktometer	10
2.1.4 Einkristallstrukturbestimmung	10
2.2 Thermische Analyse	11
2.3 Infrarot-Spektroskopie	12
2.4 Verwendete Computerprogramme	13

<b>III Spezieller Teil</b>	<b>14</b>
<b>1 Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten von <math>(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]</math></b>	<b>14</b>
1.1 Einleitung	14
1.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$	14
1.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$	16
1.4 Thermisches Verhalten von $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$	21
1.4.1 Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ in der „Bühler-Kammer“	21
1.4.2 DTA/TG-Untersuchung von $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ in Argon-Atmosphäre	24
<b>2 Synthese und Kristallstruktur von <math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2</math></b>	<b>25</b>
2.1 Einleitung	25
2.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$	25
2.3 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$	26
<b>3 Synthese und Kristallstruktur von <math>(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6</math></b>	<b>33</b>
3.1 Einleitung	33
3.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$	33
3.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$	35
<b>4 Synthese und Kristallstruktur von <math>(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]</math></b>	<b>41</b>
4.1 Einleitung	41
4.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	41
4.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	42
4.4 Spektroskopische Untersuchung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	46

<b>5 Synthese und Kristallstruktur von <math>\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3</math></b>	<b>47</b>
5.1 Einleitung	47
5.2 Darstellung von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$	47
5.3 Kristallstruktur von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$	48
5.4 Spektroskopische Untersuchung von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$	53
5.5 Thermoanalytische Untersuchung von $\text{ScBr}_3$ unter $\text{NH}_3$ -Atmosphäre	54
<b>6 Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten von <math>\text{NH}_4\text{GdF}_4</math></b>	<b>55</b>
6.1 Einleitung	55
6.2 Darstellung von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$	55
6.3 Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$	57
6.4 Thermisches Verhalten von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$	64
6.4.1 DTA/TG-Untersuchung von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ unter $\text{NH}_3$ -Atmosphäre	64
6.4.2 Thermisches Verhalten von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ in der „Bühler-Kammer“	65
<b>7 Synthese und Kristallstruktur von <math>(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6</math></b>	<b>66</b>
7.1 Einleitung	66
7.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$	66
7.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$	67
<b>8 Synthese und Kristallstruktur von <math>\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3</math></b>	<b>75</b>
6.1 Einleitung	75
6.2 Darstellung von $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	75
6.3 Kristallstruktur von $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	76
<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>80</b>
<b>IV Literatur</b>	<b>86</b>
<b>V Anhang</b>	<b>89</b>

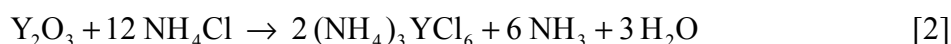
# I. Einleitung

Die Ammoniumhalogenide stellen vielseitige Synthesereagenzien in der Anorganischen Chemie dar. Das Ammonium-Ion wird als Pseudo-Alkali-Ion aufgrund seines Ionenradius von 143 pm oft mit den Alkali-Ionen verglichen, jedoch sind seine Reaktionsmöglichkeiten wesentlich facettenreicher. Der Grund hierfür liegt in dem komplexen Aufbau aus den beiden Bestandteilen  $\text{N}^{3-}$  und  $\text{H}^+$ .

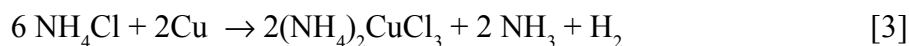
Seit langem ist bekannt, daß in Alaun,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$  durch  $\text{NH}_4^+$  leicht ersetzt werden kann. Neuere Untersuchungen belegen, daß auch in der Strukturchemie der Selten-Erd Verbindungen Ammoniumionen anstelle von Alkaliionen in die Kristallstruktur eingebaut werden können [1], z.B.:



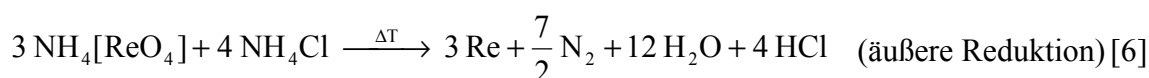
Das Proton des Ammoniumions kann in unterschiedlicher Weise reagieren. Zum einen ist eine Reaktion als feste Säure möglich:



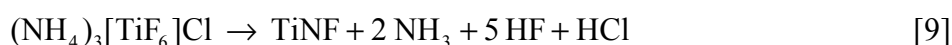
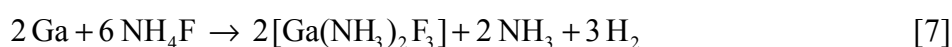
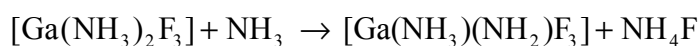
Andererseits gelingt die Reduktion des  $\text{H}^+$  unter Bildung von  $\text{H}_2$  und Freisetzung von  $\text{NH}_3$ :



Neben diesen Eigenschaften kann das Ammoniumion auch als Reduktionsmittel fungieren, wobei hier zwischen „innerer“ und „äußerer“ Reduktion unterschieden werden kann [4]:



Schließlich besteht für  $\text{NH}_4^+$  die Möglichkeit, als Base zu wirken durch den Einbau von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}^{2-}$ , und  $\text{N}^{3-}$  in die innere Koordinationssphäre eines Metallions:



Die Darstellung wasserfreier Metallhalogenide gelingt oft durch Reaktion des Metalls mit dem entsprechenden Ammoniumhalogenid. Hierbei ist sowohl die Bildung binärer und ternärer Halogenide, als auch von Halogenidammoniakaten möglich. Die Handhabung der Edukte ist in diesem Fall nahezu ungefährlich, wogegen bei der Fluorierung mit elementarem Fluor oder Fluorwasserstoff die Risiken beim Umgang mit diesen Stoffen nur durch einen hohen apparativen Aufwand minimiert werden können. Ein weiteres Problem wäre in diesem Fall die nahezu ausschließliche Beschränkung auf hohe Oxidationsstufen des Metalls in den erhaltenen Verbindungen, die nur durch Synproportionierung des Metallhalogenids mit dem jeweiligen Metall oder einer metallothermischen Reduktion in eine niedrigere verändert werden kann. Zur Umgehung dieser Probleme stellt die Ammoniumhalogenidchemie somit eine Alternative zu den klassischen Methoden dar, wobei in umfangreichen früheren Arbeiten die erfolgreiche Synthese zahlreicher neuer Verbindungen dies eindeutig belegt [10-12].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Ammoniumhalogenide und Halogenidammoniakate von Scandium und Gadolinium mit Hilfe der „Monelmethode“ einkristallin darzustellen und diese röntgenographisch zu charakterisieren. Dabei wurde nicht nur von den Elementen ausgegangen, sondern im Falle von Scandium auch das Hydrid,  $\text{ScH}_2$ , sowie auch die Trihalogenide eingesetzt. Im Hinblick auf eine geänderte bzw. gesteigerte Reaktivität erscheint besonders der Einsatz von Hydrid im Rahmen dieser Reaktionen äußerst vielversprechend zu sein. Desweiteren sollte das thermische Verhalten dieser Verbindungen soweit möglich mit Hilfe von DTA/TG als auch mit der zeit- und temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie, sowohl unter inerten (Stickstoff und Argon) als auch unter reaktiven Bedingungen (Ammoniak), untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hier das Scandium, da der Frage nachgegangen werden soll, ob das Element eher wie Aluminium oder wie Gallium reagiert.

## II. Allgemeiner Teil

### 1 Apparative Methoden

Bei der Umsetzung von intermetallischen Phasen bzw. Metallpulvern mit Ammoniumhalogeniden zur Darstellung von ternären Metallhalogeniden und -halogenidammoniakaten muß man mehreren Problemen Rechnung tragen:

- Das Reaktionsgefäß muß bei höheren Temperaturen chemisch inert gegenüber den bei den Reaktionen entstehenden Gasen Fluor- bzw. Chlorwasserstoff sowie Ammoniak sein.
- Die Produkte sind feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlich.
- Die Reaktion kann durch Anwesenheit von Spuren von Wasser und Sauerstoff gestört werden.

Mit den im folgenden beschriebenen Geräten und Arbeitsmethoden ist es möglich, den oben genannten Schwierigkeiten zu begegnen.

#### 1.1 Die „Monel-Methode“

M. Strecker entwickelte 1994 die „Monel-Methode“ [13], bei der Metalle oder Nichtmetalle in Form von Pulvern oder Blechen mit Ammoniumfluorid oder Ammoniumhydrogendifluorid in verschweißten Monelmetallampullen umgesetzt werden. Monelmetall ist eine Legierung aus 32% Kupfer und 68% Nickel. Die besondere Eigenschaft dieser Legierung besteht darin, daß sie eine geringe Reaktivität gegenüber halogenhaltigen Reagenzien besitzt und gleichzeitig hohen thermischen Belastungen von bis zu 500°C über mehrere Wochen hinweg standhält. Die bei der Reaktion eingesetzten Ammoniumhalogenide dienen sowohl als Oxidationsmittel als auch als Halogenierungsmittel. Bei den Reaktionen entsteht zum einen Wasserstoff, der für eine reduzierende Atmosphäre in der Ampulle sorgt, zum anderen Ammoniak. Während Wasserstoff zum Teil durch die Ampullenwand diffundieren kann, ist dies bei Ammoniak nicht möglich, d.h.  $\text{NH}_3$  steht zur Bildung von Ammoniakaten oder zur Ammonolyse der Reaktionsprodukte zur Verfügung.

Diese einfache präparative Methode ermöglicht es, ohne den in der Fluorchemie üblichen hohen



apparativen Aufwand Fluorverbindungen darzustellen. Ein weiterer positiver Aspekt ist das bedeutend niedrigere Sicherheitsrisiko im Vergleich zum Umgang mit elementarem Fluor bzw. Flußsäure. Durch Variation der Ammoniumhalogenide kann die präparative Bedeutung dieser Methode wesentlich gesteigert werden. So ist es durch Austausch des Ammoniumfluorids durch z.B. Ammoniumchlorid bei gleicher Reaktionsführung möglich, Reaktivitätsuntersuchungen in Metallsystemen durchzuführen.

## 1.2 Trocknung von Ammoniumhalogeniden

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mußten speziellen Reinigungs- und Trocknungsverfahren unterzogen werden, um sie erfolgreich einsetzen zu können. Der Grund dafür liegt in der Empfindlichkeit der zu erwartenden Produkte gegenüber Spuren von Feuchtigkeit. Dazu erfolgte eine Sublimation von handelsüblichem Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid im Hochvakuum ( $10^{-6}$  bar) bei ca. 200°C bzw. 300°C. Während sich die Ammoniumhalogenide an der kalten Wand des Kühlfingers niederschlugen, wurde die entstehende Feuchtigkeit in einer auf -196°C gekühlten Falle kondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit Argon geflutet und in die „Argon-Glove-Box“ eingeschleust. Für diese Ammoniumhalogenide erwies sich dieses Reinigungsverfahren als ausreichend, um Reste von Wasser zu entfernen, wie die Infrarot-Spektroskopie belegen konnte. Ammoniumfluorid konnte hingegen mit diesem Verfahren nicht ausreichend getrocknet werden, was bereits durch frühere Arbeiten belegt ist [12]. Geeignet ist jedoch die Umkristallisation aus absolutem Methanol [14]. Hierzu wird Methanol nach üblichen Methoden „absolutiert“ [15]. Ammoniumfluorid wird unter Rühren und Kochen darin gelöst und anschließend langsam abgekühlt, wobei nur teilweise Kristallisation eintritt. Die sich anschließende Kälteedestillation dient der weiteren Kristallisation des Ammoniumfluorids. Zum Schluß wird  $\text{NH}_4\text{F}$  abfiltriert und im Ölpumpenvakuum von ca.  $10^{-4}$  bar über Nacht getrocknet. Das Produkt kann zur weiteren Verwendung direkt in die „Argon-Glove-Box“ eingeschleust werden.

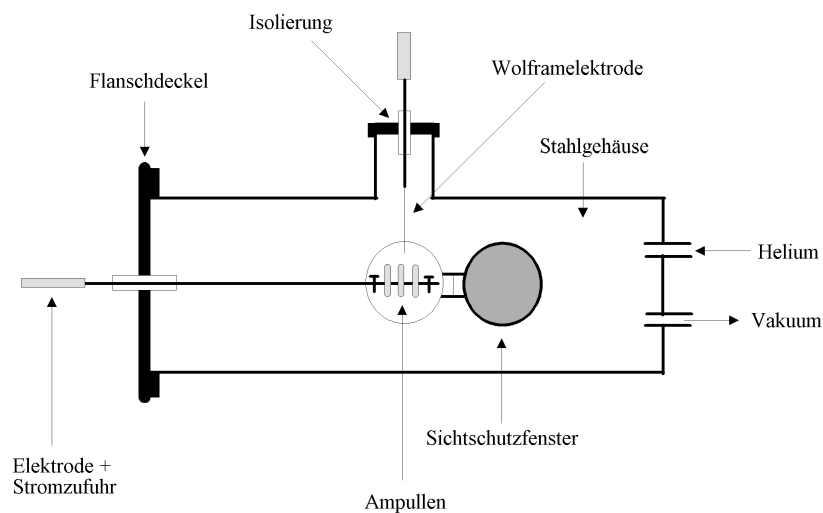
## 1.3 Ampullenmaterial

Als Reaktionsgefäße zur Durchführung der Versuche haben sich beidseitig verschweißte Metallampullen bewährt, wobei, wie in früheren Arbeiten beschrieben, sowohl das Material Monel (Cu32Ni68)[12] als auch Kupfer eingesetzt werden kann [16]. Zur Herstellung der Ampullen wurden aus dem jeweiligen Metallrohr mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm ca. 6 cm lange Stücke geschnitten. Die Reinigung erfolgte im Falle von Monel mit konzentrierter Salpetersäure, im Falle von Kupfer mit einem Gemisch aus halbkonzentrierter Salpeter- und Salzsäure. Nach anschließender gründlicher Spülung mit destilliertem Wasser wurden die Ampullen kurze Zeit im Trockenschrank getrocknet. Es folgte Zusammenquetschen in einem

Schraubstock und Verschließen dieser Stelle mit einem Lichtbogenschweißgerät. Anschließend wurden die Ampullen in der Argon-Glove-Box mit den umzusetzenden Komponenten befüllt und für den Transport außerhalb der Box mit einer starken Buchbindefolie verschlossen. Nach erneutem Zukneifen des anderen Rohrendes wird die Ampulle schließlich im Lichtbogen zugeschweißt.

## 1.4 Verschweißen und Abschmelzen der Metallampullen

Der Grundaufbau des Schweißgerätes besteht aus einem Metallrohr ( $d \sim 30 \text{ cm}$ ), an das beidseitig je ein Metalldeckel angeflanscht ist (Abb.1). Mittels eines Ventils ist es möglich, den Schweißraum zu evakuieren und mit Helium zu befüllen. Seitlich ist eine Durchführung für eine bewegliche Elektrode vorhanden, welche am Ende die Befestigungsmöglichkeit für die Ampullen besitzt. Als zweite Elektrode dient eine Wolframspitze, die über ein Haltesystem seitlich in den Schweißraum eingeführt wird. Nach dem Evakuieren (ca. 45 Minuten) wird der Schweißraum mit Helium bis zum Druck von 750 mbar geflutet. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliums unterstützt zusätzlich die schnelle Abfuhr der entstehenden Wärme und trägt vor allem den Lichtbogen. Die Monel- bzw. Kupferampullen werden bei einer Temperatur von ca.  $2000^\circ\text{C}$  verschweißt. Der für den Schweißvorgang benötigte Strom von ca. 10 A für die Monelampullen und 20 A für die Kupferampullen wird über einen regelbaren Industrietransformator erzeugt.



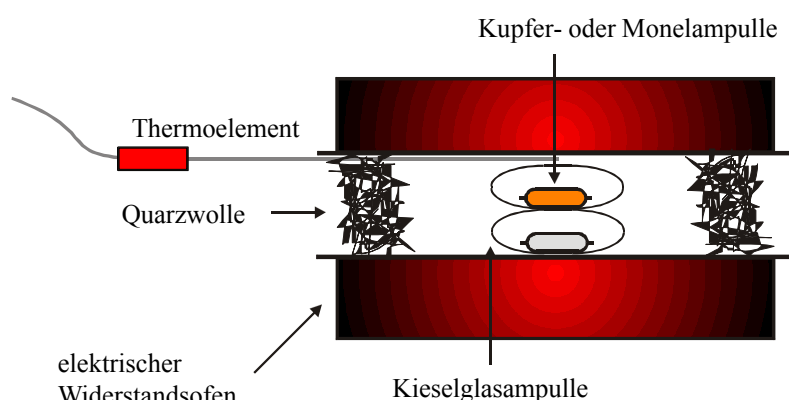
**Abb. 1:** Schematischer Aufbau des Lichtbogenschweißers

## 1.5 Die Argon-Glove-Box

Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen müssen unter Inertbedingungen durchgeführt werden. Möglich wird dies, indem die Präparationen in einer Argon-Glove-Box vorgenommen werden (Fa. M. Braun, Garching). Dabei handelt es sich um ein Metallgehäuse, das mit dem Edelgas Argon gefüllt ist und ständig durch eine Reinigungs- und Umwälzanlage von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit wird. In der Frontscheibe aus Plexiglas befinden sich zwei Öffnungen, an denen armlange Gummihandschuhe zum Arbeiten im Inneren der Box eingelassen sind. Das Einbringen der benötigten Werkzeuge und Reagentien erfolgt über ein seitlich an der Box angebrachtes Schleusensystem. Dazu wird, je nach Größe der verwendeten Schleuse, zwischen 15 und 45 Minuten evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Je nach Ausstattung der Box lassen sich so Edukte abwiegen und Ampullen befüllen bzw. die Produkte mittels eines Polarisationsmikroskops untersuchen.

## 1.6 Der Versuchsaufbau

Die Kieselglasampulle mit der in ihr befindlichen Metallampulle wird, wie aus früheren Arbeiten [10 - 13] bekannt ist, in einem elektrischen Widerstandsofen (Abb. 2) auf die gewünschte Temperatur gebracht und getempert. Der Ofen besteht aus einem Keramikrohr, das mit einem Metalldraht umwickelt ist. Umgeben wird das Rohr von einem mit Schlackemehl zur Isolation gefüllten Gehäuse. Eine angelegte Spannung bringt die Drähte zum Glühen, wobei ein Durchbrennen durch Zwischenschalten eines Strom-Spannungsreglers mit Thermoelement vermieden wird. Dieser Regler wird mittels eines Laptop-Computers in Bezug auf Reaktionstemperatur bzw. Reaktionsdauer als auch Temperzeiten gesteuert. Somit sind genaue und reproduzierbare Temperaturprofile gewährleistet.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

## 1.7 Verwendete Chemikalien und Geräte

### Chemikalien:

---

Monelmetall-Rohr	8 x 1 mm	F.W. Hempel & Co., Düsseldorf
Kupfer-Rohr	8 x 1 mm	Fa. Dörrenhaus, Köln
Helium	Reinheit 4.6	Linde AG, Hannover
Argon	Reinheit 4.8	Linde AG, Hannover
Ammoniak	Reinheit 6.0	Linde AG, Hannover
Ammoniumfluorid	min. 99,9%	Fa. Merck, Darmstadt
Ammoniumchlorid	min. 99,9%	Fa. Merck, Darmstadt
Ammoniumbromid	min. 99,9%	Fa. Merck, Darmstadt
Scandium dest.	min. 99,9% dest.	cert. MS & GC Lab (Russland)
Gadolinium	min. 99,9 (3N REO)	Fa. ABCR, Karlsruhe

---

### Geräte:

---

Pulverdiffraktometer	$\Theta / \Theta$	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	Guinier, G645	Huber, Rimsting / D
Pulverdiffraktometer	$\Theta / 2 \Theta$ , STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Bühler-Kamera	HDK 2.4	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I S/N 48029	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Debye-Scherrer-Kamera	102032	Seifert, Ahrensburg / D
Guinier-Kamera	FR552	Enraf-Nonius, Delft / NL
Generatoren + Röntgenröhren	versch. Typen	Philips, Eindhoven / NL
		Seifert, Hamburg / D
DSC/DTA/TG	STA 409	Netzsch, Selb / D
Thermoanalyser für DTA/TG	TA1	Mettler-Instrumente AG / Ch
IR-Spektrometer	IFS 66v/S	Bruker, Karlsruhe
Argon-Glove-Boxen	versch. Typen	Braun, Garching / D
Schutzgas-Schweißgerät	Eigenbau	Universität Gießen

---

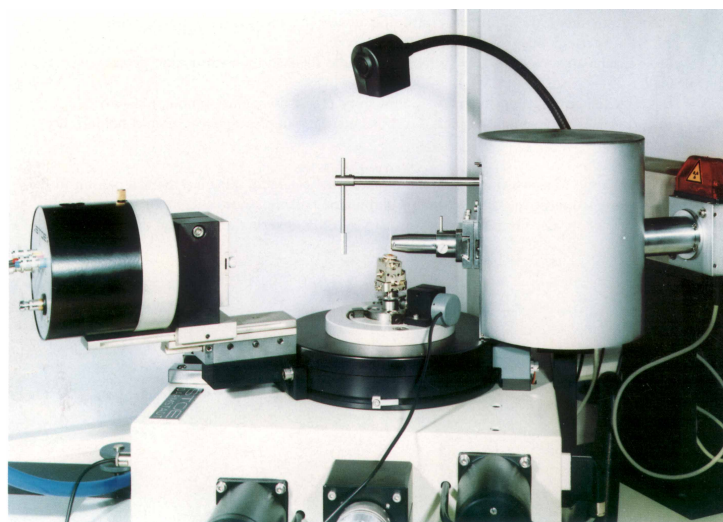
## 2 Physikalische Methoden

### 2.1 Röntgenographische Methoden

Die Kristallstrukturanalyse mit Hilfe der Röntgenbeugung gehört auf Grund ihrer Genauigkeit zu einem der wichtigsten Werkzeuge in der Grundlagenforschung der Festkörperchemie. Die typischen Wellenlängen der Röntgenstrahlung von  $\lambda = 10\text{-}1000\text{ pm}$  (bei Beugungsexperimenten in der Regel zwischen  $\lambda = 50\text{-}230\text{ pm}$ ) liegt in der gleichen Größenordnung wie die interatomaren Abstände. Die Strahlung wird dadurch an periodisch aufgebauten Kristallen gebeugt und durch Interferenz lassen sich in verschiedenen Raumrichtungen Reflexe (Beugungsmaxima) beobachten. Mit der Methode der Röntgenstrukturanalyse läßt sich dann aus der Anordnung und Intensität dieser Reflexe auf die Kristallstruktur schließen. Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsverfahren werden unterschieden in Pulver- und Einkristallverfahren. Dabei wurden Diffraktometer mit Debye-Scherrer-, Guinier- sowie die Bragg-Brentano-Geometrie verwendet, die mit elektronischen Detektoren oder röntgenempfindlichen Filmen ausgestattet sind. Einkristall-Untersuchungen erfolgten ebenfalls teilweise mit dem Debye-Scherrer-Verfahren, aber größtenteils unter Verwendung des Image Plate Diffraction Systems (IPDS).

#### 2.1.1 Pulverdiffraktometrie

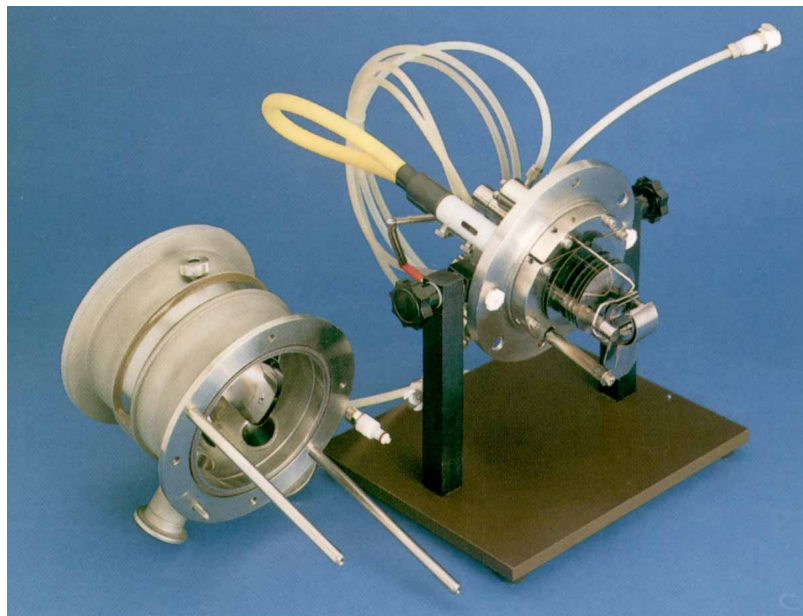
Die Pulverdiffraktometrie dient der Bestimmung von Reflexlagen und -intensitäten. Dazu wird die zu untersuchende Pulverprobe in einem Markröhrchen in der Mitte eines Drehtisches befestigt und vom Röntgestrahl durchleuchtet. Die Reflexe werden nach dem Prinzip der Debye-Scherrer-Geometrie registriert. Die so erhaltene Information ist der Beugungswinkel mit der zugehörigen Intensität. Das Verfahren ist genauer als Filmverfahren, da hier aufgrund der anderen Detektion keine Fehler beim Vermessen des Filmes auftreten können, die Ungenauigkeiten in der Intensitäts- und Winkelbestimmung zur Folge hätten.



**Abb. 3:** STOE-Pulverdiffraktometer STADI P [17]

### 2.1.2 In-situ zeit- und temperaturlaufgelöste Pulverdiffraktometrie

Der Bühler-Ofen [17, 18] stellt eine Hochtemperatur-Diffraktometerkammer (HDK) dar, in der unter verschiedenen Gasatmosphären wie Stickstoff, Sauerstoff oder Ammoniak bis zu einer Temperatur von 1600°C *in-situ*-Pulverdiffraktometrie betrieben werden kann. Es handelt sich hierbei um ein Zusatzgerät für ein STOE- $\Theta/\Theta$ -Diffraktometer, das gemäß der Bragg-Brentano-Geometrie aufgebaut ist. Die Hochtemperatur-Diffraktometerkammer besteht aus einem zylindrischen, wassergekühlten doppelwandigen Edelstahlaufsatz. Der Deckel im Innenraum besteht zusätzlich aus folgenden Komponenten: Zum einen aus dem Elektrodenpaar mit eingespanntem Platinband als Probenträger, das wahlweise auch zusätzlich mit einem Silberschiffchen belegt werden kann, wobei unter dem Probenträger ein punktgelötetes Platin - Platin/Rhodium-Thermoelement angebracht ist, zum anderen aus einer Umgebungsheizung aus Platinblech. Zusätzlich sind noch in den Deckel Gaszufuhr bzw. Gasabfuhrleitungen eingesetzt. Der Vakuumananschluß befindet sich im Boden der Kammer, direkt unter dem Probenträger. In der Wand der Kammer ist ein 0,5 mm starkes Beryllium-Fenster, das 85% der verwendeten  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchläßt, hochvakuumdicht eingeklebt, um röntgenographische Untersuchungen im Bereich von  $2\Theta = 0-180^\circ$  durchzuführen. Die gesamte Apparatur befindet sich in einer speziell für Röntgenuntersuchungen geeigneten Argon-Glove-Box. Damit ist es möglich, die Substanzen für die Röntgenuntersuchung unter inerten Bedingungen zu präparieren.



**Abb. 4:** Hochtemperatur-Diffraktometerkammer zum Betrieb auf einem  $\Theta/\Theta$ -Diffraktometer [17]

### 2.1.3 Image-Plate-Diffraktometer

Die Bildplatte des Image-Plate-Diffraction-Systems (IPDS) besteht aus einer mit Europium(II) dotierten BaBrF-Schicht, die in der Lage ist, Röntgenreflexe zu speichern. Durch Laserabtastung erfolgt die Erfassung der Daten. Danach werden die Informationen auf der Bildplatte durch Bestrahlung mit weißem Licht gelöscht und damit das Gerät für die nächste Aufnahme vorbereitet. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit der Meßdaten. Es ist somit möglich, in einem Tag einen Intensitäts-Datensatz mit mehreren tausend Reflexen zu erstellen.

### 2.1.4 Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen basiert auf der Möglichkeit, die komplexe Elektronendichtefunktion durch Fouriertransformation in Einzelwellen  $F_0(hkl)$  zu zerlegen. Kennt man die Fourierkoeffizienten mit der Amplitude  $F_{hkl}$  und die Phase  $e^{i\varphi}$ , so läßt sich durch Fouriersynthese die Kristallstruktur bestimmen:

$$F(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt darin, daß Amplitude und Phaseninformation nicht gleichzeitig zu erhalten sind. Vielmehr lassen sich nur die Intensitäten  $I_0(hkl)$ , die dem Quadrat des Betrages der Strukturamplitude proportional sind, aus den Fourierkoeffizienten ermitteln:

$$I_0(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Dieses „Phasenproblem“ läßt sich mit Hilfe verschiedener Methoden der Röntgenstrukturanalyse lösen, um somit einige konkrete Atomlagen  $x, y, z$  für eine bestimmte Raumgruppe zu bestimmen. Die Patterson-Synthese dient der Ermittlung des Teilgitters der Schweratome. Man verwendet direkt die gemessenen  $F_0^2$ -Werte zur Berechnung der Patterson-Funktion:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot (\cos[2\pi(hu+kv+lw)] + i \sin[2\pi(hu+kv+lw)])$$

Man erhält als Ergebnis keine Atomlagen, sondern Abstandsvektoren zwischen den einzelnen Gitterteilchen mit den zugehörigen Intensitäten, wobei diese allerdings nicht den wahren Koordinaten entsprechen, da der Ursprung in den größten Peak gelegt wird. Somit bedarf es noch einer anschließenden Normierung sowie einer Verknüpfung mit den Symmetrioperationen.

Die „direkten Methoden“ ermitteln direkt über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices  $(hkl)$ , wobei hier das Phasenproblem bereits berücksichtigt ist und die erhaltenen Ergebnisse so zu weiteren Strukturfaktoren führen. Durch eine Fouriersynthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter.

Anhand des sogenannten Residual- oder R-Wertes läßt sich die Güte des ermittelten Strukturmodells ablesen:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_C||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

( $F_0$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_C$  = berechneter Strukturfaktor)

Die Lagen der leichteren Atome lassen sich mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen durch Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren bestimmen. Durch Berechnung mehrerer Zyklen unter möglichst ständiger Verbesserung des R-Wertes („least-squares“-Verfeinerung) gelingt die Verfeinerung der Atomlagen. Eine weitere Verfeinerung des Strukturmodells kann durch Absorptionskorrektur, Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und Hinzunahme einer Wichtungsfunktion vorgenommen werden.

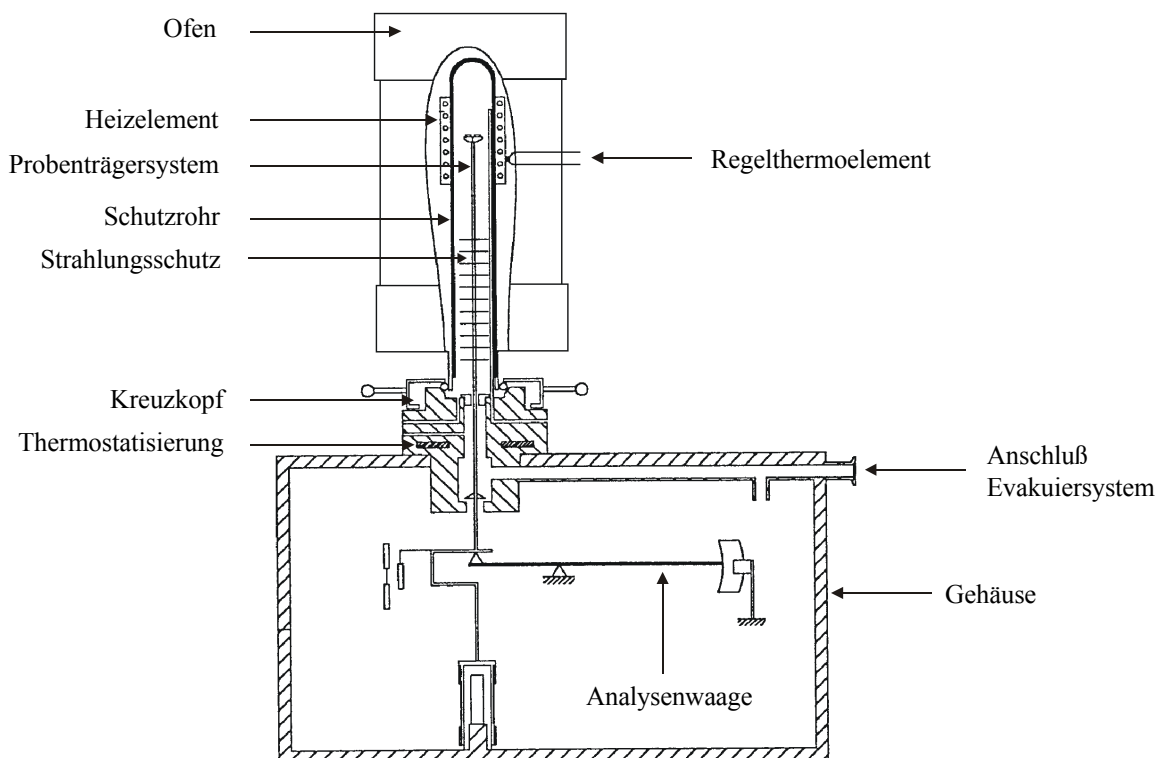
## 2.2 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse umfaßt einige Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches sowie auch von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Zwischen folgenden thermoanalytischen Untersuchungsmethoden [19, 20] wird hierbei unterschieden:

- Differenzthermoanalyse (DTA)
- Thermogravimetrie (TG) und Derivative Thermogravimetrie (DTG)
- Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) ist es möglich, bei physikalischen Umwandlungen mehrere Parameter wie Umwandlungstemperatur, Umwandlungsenthalpie und die Molwärme gleichzeitig zu ermitteln. Bei der DTA werden in einem Ofen die zu untersuchende und eine Referenzsubstanz (z.B. Korund) mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird als Funktion der Temperatur der Vergleichssubstanz oder der Zeit aufgetragen. Verändert sich die Probe, so weicht ihre Temperatur von jener der Referenzsubstanz ab. Im Falle einer höheren Temperatur findet ein exothermer Vorgang statt, während bei einem endothermen Vorgang ein langsamerer Temperaturanstieg der Probe im Gegensatz zur Referenzsubstanz zu verzeichnen ist. Der Umwandlungspunkt wird anschließend graphisch aus der Kurve ermittelt. Bei der Thermogravimetrie (TG) registriert man mit Hilfe einer „Thermowaage“ die Gewichtsänderung der Probe während eines kontinuierlichen Temperaturprogrammes.





**Abb. 5:** Schematische Darstellung einer DTA/TG-Apparatur [19]

## 2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie [21] ermöglicht bei Festkörpern die Charakterisierung von funktionellen Gruppen wie z.B. Ammonium- oder Amminliganden. Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse, bei der es teilweise nicht möglich ist, Atome bzw. Atomgruppen zu unterscheiden, wie es zum Beispiel bei -OH und -F der Fall ist, kann dies mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfolgen. Der Grund dafür liegt im unterschiedlichen Auftreten ihrer charakteristischen Banden bei verschiedenen Wellenzahlen. Bedingt durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung kommt es zur Anregung von Molekülschwingungen, wobei IR-aktive Schwingungsbanden dann zu beobachten sind, wenn sich während der Schwingung das molekulare Dipolmoment ändert. Für ein lineares Molekül gilt, daß sich die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade  $N$  gemäß  $3N-5$  berechnen lassen für ein nicht-lineares Molekül nach  $3N-6$ . Hierbei bedeuten 5 bzw. 6 die Summe der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle können den sogenannten Normalschwingungen symmetrische und asymmetrische Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden.

## 2.4 Verwendete Computerprogramme

### - LAZY-PULVERIX [22]

Simulation eines Pulverdiffraktogrammes mit Hilfe von Einkristalldaten.

### - SHELXS-86; -97 [23]

Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlages aus Diffraktometerdaten, IPDS oder CAD4, unter Verwendung von Patterson- oder direkten Methoden.

### - SHELXL-93; -97 [24]

Strukturverfeinerung durch Differenzfourier-Synthese, „least-squares“-Berechnung, Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und -winkeln.

### - DIAMOND 2.1c [25]

Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen

### - STOE VISUAL X-POW [26] und STOE WIN X-POW [27]

Programmpakete zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

### - STOE X-RED [28], STOE X-SHAPE [29]

Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender Absorptionskorrektur.

## III Spezieller Teil

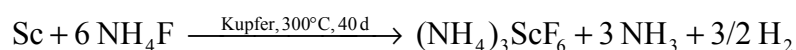
### 1 Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

#### 1.1 Einleitung

Triammoniumhexafluoroscandat  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  wurde erstmals 1957 in der Literatur erwähnt [30]. Bode und Voss fanden eine tetragonale Symmetrie (Raumgruppe  $P4/mnc$ ), wobei die Gitterkonstanten bei entsprechender Aufstellung des Kryolith-Typs [ $a = 650,0(2)$ ;  $b = 651,4(2)$ ;  $c = 949,0(2)$  pm;  $\beta = 90,40(2)^\circ$ ] eine tetragonale Elementarzelle suggerieren, wenn man nur schlecht aufgelöste Röntgenpulveraufnahmen zur Strukturbestimmung heranzieht. Im Jahre 1986 fanden Tressaud et. al. [31] für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  anhand von Pulverdaten die Kryolith-Struktur. Diese Struktur kann nun erstmalig durch Einkristalldaten bestätigt und die Gitterkonstanten können verfeinert werden.

#### 1.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

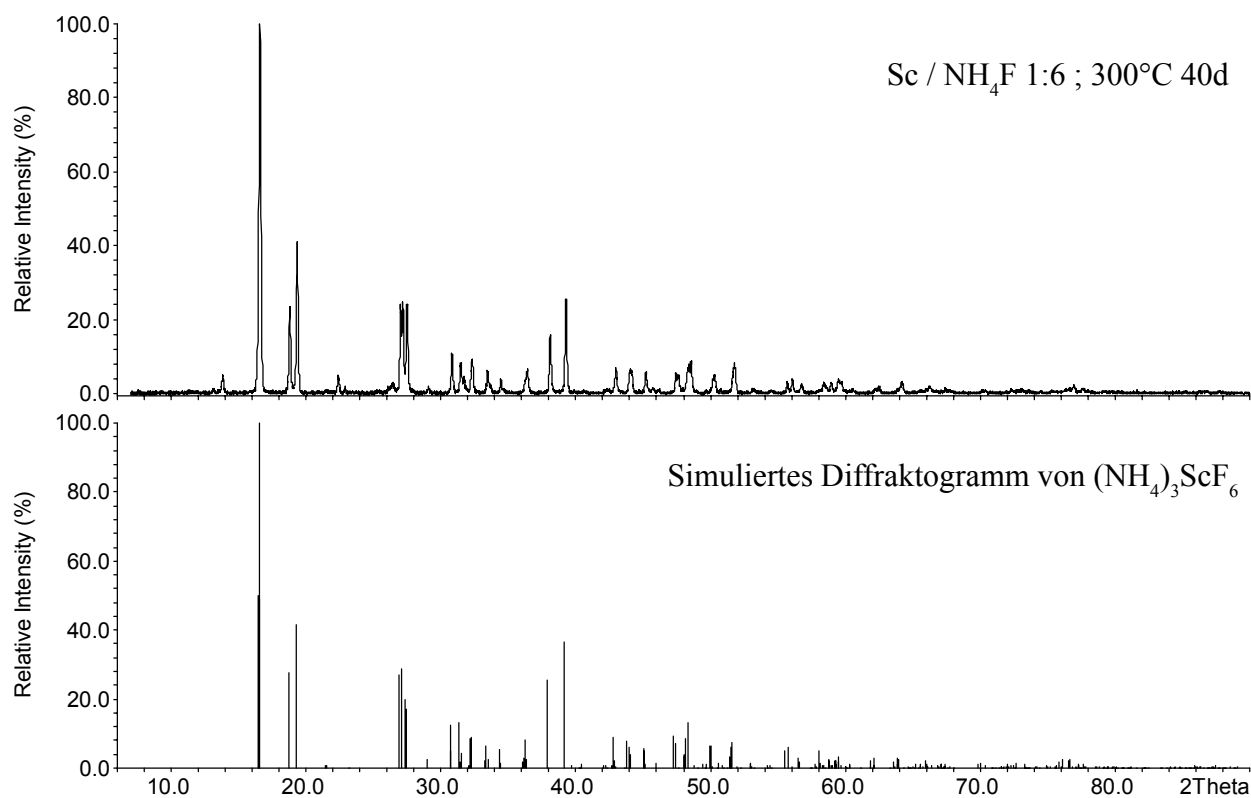
Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  mit quaderförmigem Habitus entstehen bei der Reaktion von elementarem Scandium mit Ammoniumfluorid im molaren Verhältnis 1:6 in einer verschweißten Kupferampulle mit Kieselglas-Ummantelung bei  $300^\circ\text{C}$ .



Man erhält auf diesem Wege ein nahezu phasenreines Produkt, wie durch Vergleich zwischen dem Pulverdiffraktogramm aus den Reaktionsprodukten mit einem simulierten Diffraktogramm aus Einkristalldaten belegt werden kann (Abb. 6). Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Glas-kapillaren eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin untersucht. Von dem besten Einkristall wurde anschließend auf dem IPDS ein Identitätsdatensatz erstellt.

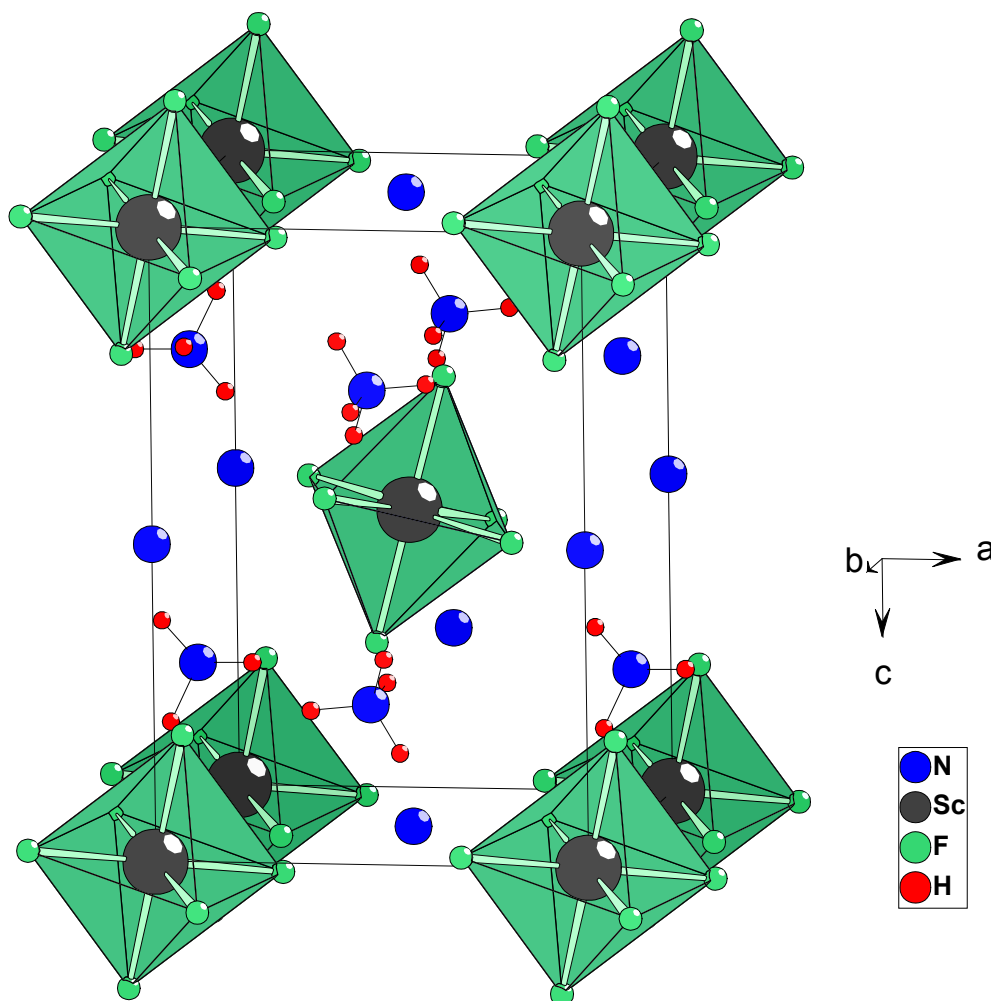
**Tab. 1:** Versuchsbedingungen für die Reaktion von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{F}$ 

<b>Verhältnis:</b>	Sc / $\text{NH}_4\text{F}$	1 : 6
<b>Einwaage:</b>	$\text{NH}_4\text{F}$	250 mg $\equiv$ 6,75 mmol
	Sc	50,58 mg $\equiv$ 1,125 mmol
Reaktionstemperatur: 300°C		
Reaktionszeit: 40 d		
Aufheizrate: 2°C/h		
Abkühlrate: 2°C/h		
Ampullenmaterial: Kupfer		

**Abb. 6:** Röntgenpulverdiffraktogramm der Reaktionsprodukte der Umsetzung von Sc mit  $\text{NH}_4\text{F}$  (oben); aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  (unten) (Peakliste im Anhang)

### 1.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  kristallisiert im Kryolith-Typ ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [32]) wie viele andere ternäre Selten-Erd-Halogenide dieser Zusammensetzung, z.B.  $\text{Na}_3\text{MX}_6$  mit  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  [33]. Dies ist die Tieftemperatur-Variante des bei ternären Ammoniumfluoriden häufig beobachteten  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Typs [34]. Neben dieser kubisch-flächenzentrierten Struktur der Hochtemperatur-Formen könnte noch eine tetragonale „Zwischenform“ existieren, wie sie früher für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  angegeben wurde [35]. Abb. 7 zeigt die perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , aus der ersichtlich wird, daß es lediglich gelang, einen Teil der Wasserstofflagen der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen zu bestimmen.  $\text{Sc}^{3+}$  (Wyckofflage 2a) und N1 (Wyckofflage 2b) sind leicht verzerrt oktaedrisch von Fluoridionen umgeben. Bedingt durch die Tatsache, daß N1 sich auf einer speziellen Lage befindet, ein  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder jedoch kein Symmetriezentrum besitzt, brechen die Wasserstoffatome die Symmetrie und machen daher ihre Lage-Bestimmung unmöglich. Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß durch Verknüpfung über alle sechs Ecken der  $[\text{ScF}_6]$ -Oktaeder mit den  $[\text{N}(\text{H})_4]\text{F}_6$ -Oktaedern (und umgekehrt) es zur Ausbildung eines Raumnetzes kommt. Die unverzerrt kubische Form dieses Raumnetzes ist in den Elpasoliten,  $\text{A}^{+1}_2\text{B}^{+1}\text{M}^{+3}\text{X}_6$ , realisiert.



**Abb. 7:** Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

**Tab. 2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ 

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ $\text{pm},^\circ$	$a = 650,0(2)$ $b = 651,4(2)$ $c = 949,0(2)$ $\beta = 90,41(2)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	401,8(1)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Molmasse/ $\text{g/mol}$	213,9
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	1,761
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	$\text{Mo-K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in $2^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ $\text{K}$	293(2)
Meßbereich/ $^\circ$	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3$
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/ \text{mm}^{-1}$	0,963
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-12 \leq l \leq 12$
$F(000)$	216
Anzahl der gemessenen Reflexe	2996
Unabhängige Reflexe	784
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	502
$R_{\text{int}}$	0,0804
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [28] / X-Shape (Stoe) [29] SHELXS-93 [23] / SHELXL-93 [24]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	784 / 0 / 65
Goodness-of-fit	0,934
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0403$ ; $wR_2 = 0,0928$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0733$ ; $wR_2 = 0,1006$
Restelektronendichte	0,395 / -0,451
CSD-Nummer	411867

**Tab. 3:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sc1	2a	0	0	0	0,0207(3)
F1	4e	0,1467(5)	0,2621(5)	0,0473(4)	0,0552(9)
F2	4e	0,9266(5)	0,9566(5)	0,2050(3)	0,0501(9)
F3	4e	0,2636(5)	0,8477(5)	0,0323(4)	0,0591(9)
N1	2b	1/2	1/2	0	0,050(2)
N2	4e	0,5027(7)	0,0180(8)	0,2495(5)	0,0379(9)
H21	4e	0,450(8)	0,926(8)	0,336(6)	0,057(16)*
H22	4e	0,418(9)	0,98(1)	0,166(7)	0,080(19)*
H23	4e	0,0490(8)	0,147(9)	0,270(5)	0,043(14)*
H24	4e	0,632(11)	0,99(1)	0,238(7)	0,084(21)*

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + 2U_{13} \cos \beta)] \quad (* = \text{isotrop})$$

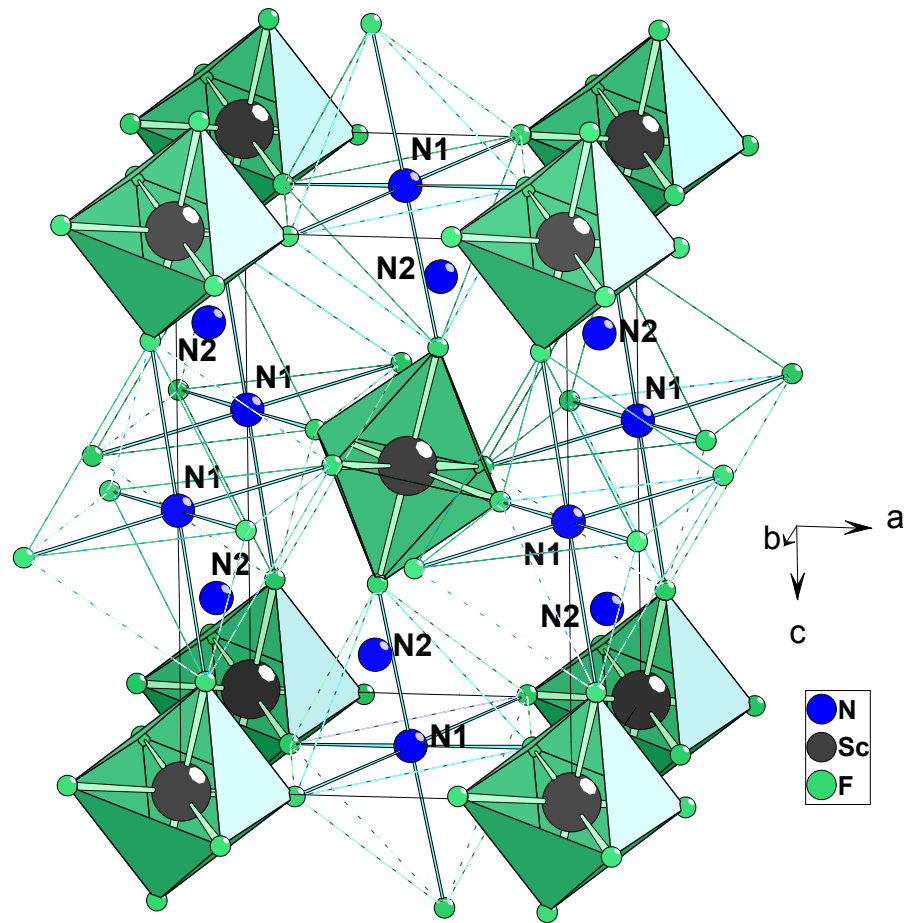
**Tab. 4:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sc1	0,0198(5)	0,0222(4)	0,0201(5)	-0,0018(6)	0,0011(3)	0,0003(6)
F1	0,056(2)	0,0431(14)	0,067(2)	-0,0194(14)	0,0128(14)	-0,0240(14)
F2	0,057(2)	0,072(2)	0,0213(12)	0,0031(12)	0,0085(11)	-0,0029(14)
F3	0,0428(14)	0,063(2)	0,071(2)	-0,014(2)	-0,0160(14)	0,0287(14)
N1	0,046(3)	0,051(3)	0,055(3)	0,004(4)	0,006(2)	0,006(4)
N2	0,043(2)	0,034(2)	0,036(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,002(2)

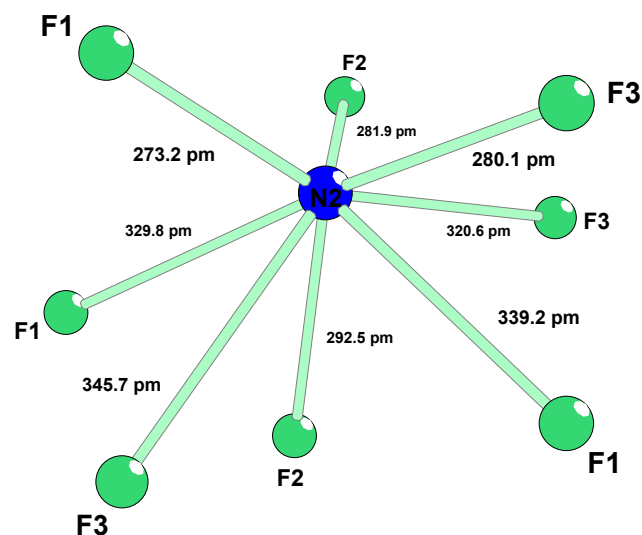
$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

**Tab. 5:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grd) in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]

Sc-F1	200,5(2)	2x	N2-(H)-F2	281,9(5)	F1-Sc-F1	180.0
Sc-F2	202,6(2)	2x		292,5(6)	F2-Sc-F2	180.0
Sc-F3	200,2(2)	2x			F3-Sc-F3	180.0
					F1-Sc-F2	88.93(12)
N1-(H)-F1	280,9(3)	2x	N2-(H)-F3	280,1(5)		91.07(12)
N1-(H)-F2	285,1(2)	2x		320,6(6)	F3-Sc-F1	88.99(13)
N1-(H)-F3	275,5(3)	2x		345,7(6)		91.01(13)
					F3-Sc-F2	90.53(13)
N2-(H)-F1	273,2(5)		Sc-F1-N1	145,29(12)		89.47(13)
	329,9(5)		Sc-F2-N1	152,92(9)		
	339,2(5)		Sc-F3-N1	150,28(14)		



**Abb. 8:** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ . Die  $[\text{ScF}_6]$ - und  $[\text{N1F}_6]$  zentrierten Oktaeder sind stark gegeneinander verkippt und bilden durch Eckenverknüpfung ein Raumnetz aus, in das N2 eingelagert ist

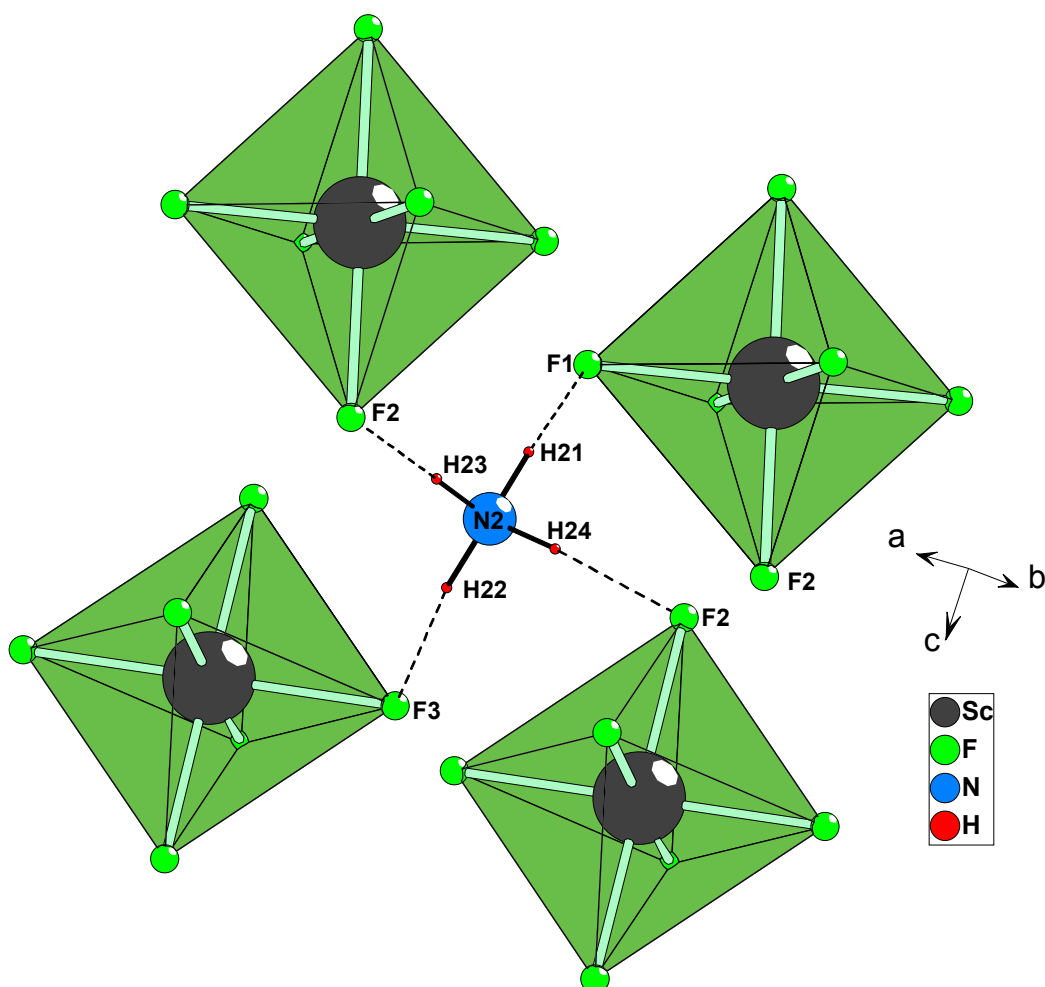


**Abb. 9:** Koordinationspolyeder um N2 in  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  in Form eines zweifach überkappt trigonalen Prismas

N2 besetzt die von den Oktaedern aufgespannte, in den Elpasolithen zwölfmal kuboktaedrisch koordinierte Lücke. Es ist jedoch zu klein, um diesen Raum voll auszufüllen. Dadurch kommt es zu



einer starken Verkipfung der Oktaeder gegeneinander, so daß der mittlere Winkel Sc-F-N1 nur noch  $150^\circ$  statt  $180^\circ$  beträgt (Tab. 5). Die Koordinationszahl von N2 reduziert sich so von 12 auf  $6 + 2$  zu einem zweifach überkappten trigonalen Prisma (Abb. 9). Die Abstände  $\text{Sc}^{3+} - \text{F}^-$  in den voneinander isolierten Oktaedern  $[\text{ScF}_6]^{3-}$  liegen im Mittel bei 201 pm und entsprechen damit jenen in der isotypen Verbindung  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  [37]. In Abb. 10 ist die Koordination von  $[\text{N}(2)\text{H}_4]^+$  mit Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...F dargestellt. Die Abstände zwischen N-(H)...F liegen im üblichen Bereich von 273 bis 293 pm, wobei die Winkel N-H...F von  $159^\circ$  bis  $172^\circ$  reichen.

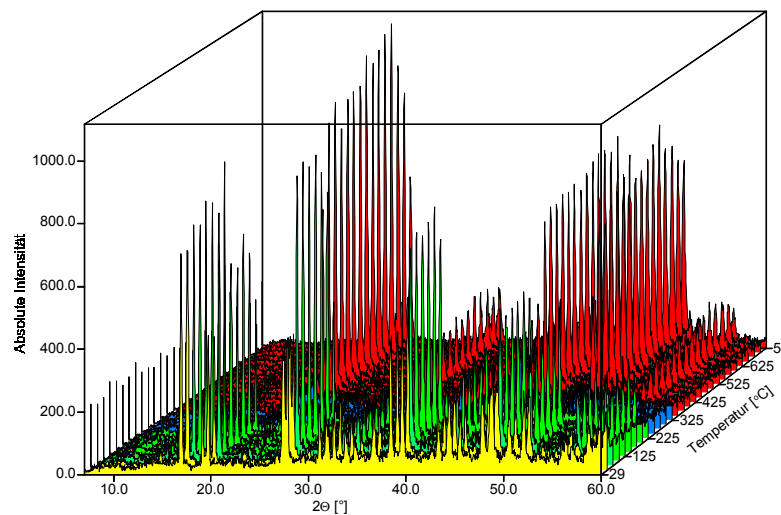
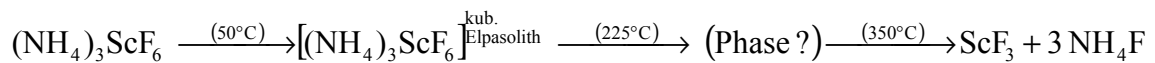


**Abb. 10:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen für  $[\text{N}(2)\text{H}_4]^+$ .

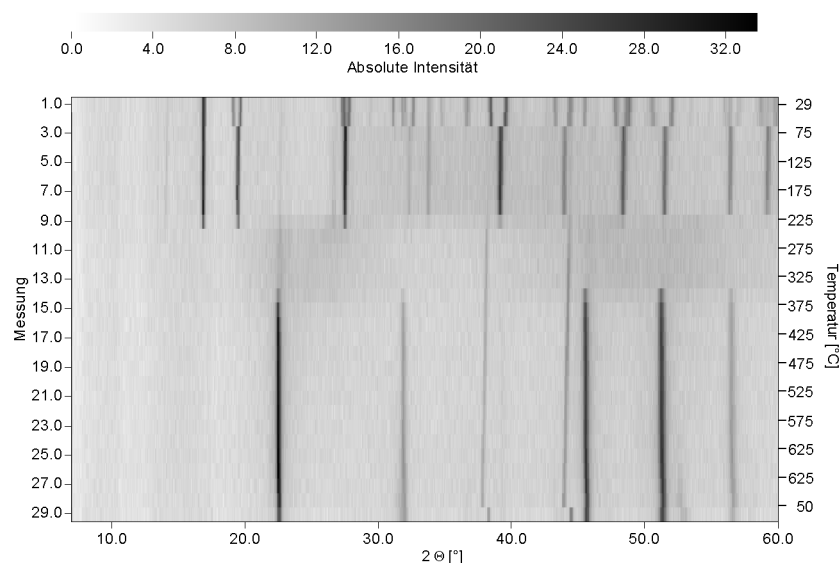
## 1.4 Thermisches Verhalten von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

### 1.4.1 Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ in der „Bühler-Kammer“

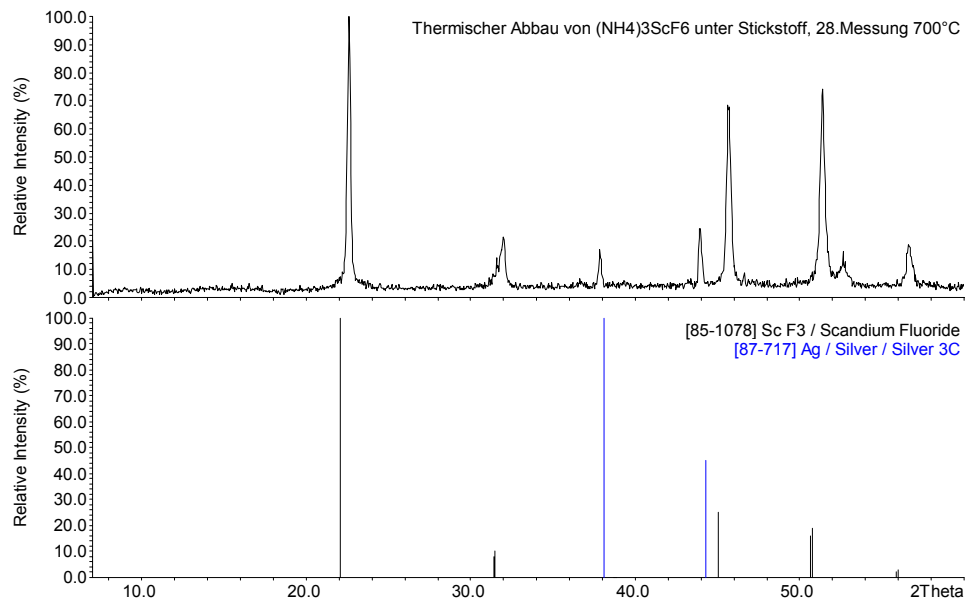
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  wurde mittels der in-situ-Pulverdiffraktometrie sowohl unter inerten ( $\text{N}_2$ ) als auch reaktiven Bedingungen ( $\text{NH}_3$ ) untersucht. Der thermische Abbau von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erfolgt in einem maximal zweistufigen Prozeß. Bei ca.  $50^\circ\text{C}$  detektiert man eine Phasenumwandlung zum kubischen Elpasolith ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) mit  $a = 926,7(2)$  pm. Bis  $225^\circ\text{C}$  ist diese Phase stabil, danach tritt bis  $350^\circ\text{C}$  ein röntgenographisch amorpher Bereich auf. Ob sich hier bereits eine neue Phase bildet, konnte nicht bewiesen werden. Ab  $350^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{ScF}_3$  als Endprodukt der Zersetzung (Abb. 11-13), so daß man wie folgt formulieren kann:



**Abb. 11:** Pulverdiffraktogramme des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur



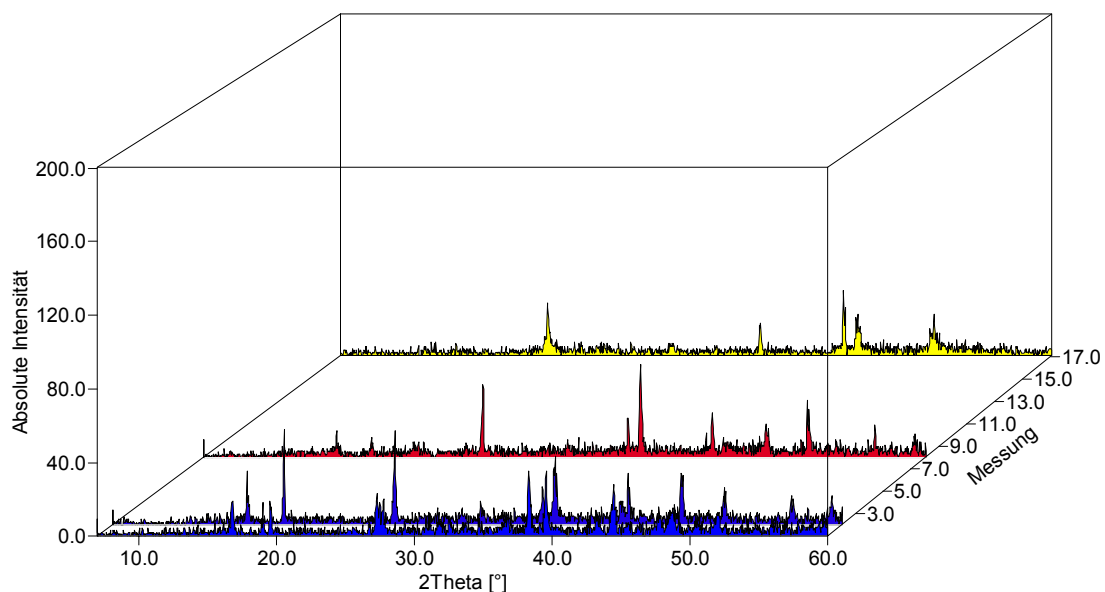
**Abb. 12:** Simon-Guinier-Darstellung des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Stickstoffatmosphäre in der „Bühler-Kammer“



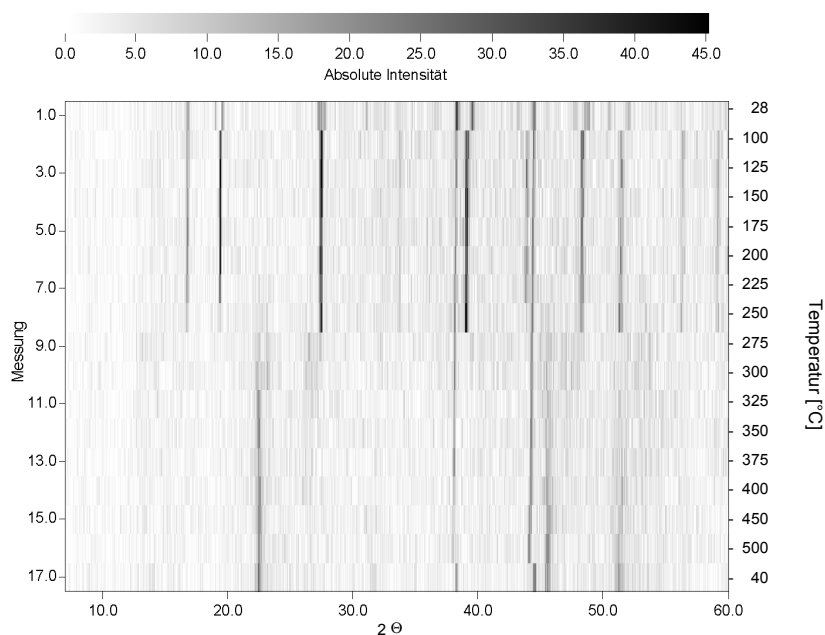
**Abb. 13:** Pulverdiffraktogramm des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Stickstoff (28. Messung; oben) mit Referenzdiffraktogrammen (unten)

Bei dem thermischen Abbau von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Ammoniak-Atmosphäre mit einem  $\text{NH}_3$ -Partialdruck von maximal 1 bar ergibt sich ein ähnliches Bild. Man findet eine leicht erhöhte Stabilität von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  bis  $250^\circ\text{C}$ , die  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre wirkt offenbar der Zersetzung entgegen. Ab  $325^\circ\text{C}$  gelangt man auch hier zu  $\text{ScF}_3$ , wobei in keinem der Fälle  $\text{ScN}$ , auch nicht in Spuren, nachgewiesen werden konnte. Die zusätzlich in den Pulverdiffraktogrammen detektierten Reflexe von Silber stammen in beiden Fällen vom Probenträger der Bühler-Kammer.

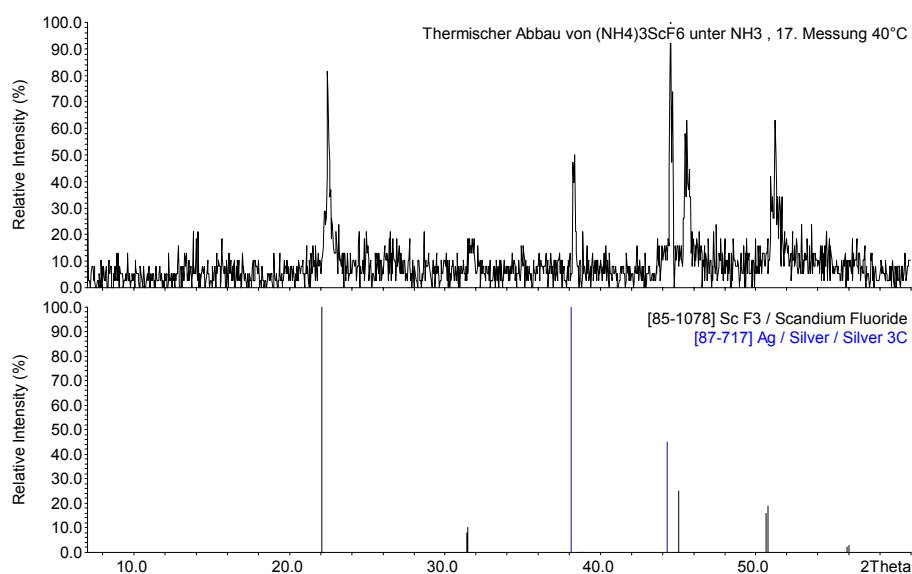
Dies kann bereits als Hinweis gedeutet werden, daß sich Scandium eher wie Aluminium verhält



**Abb. 14:** Pulverdiffraktogramme des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Ammoniakatmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur vier Diffraktogramme gezeigt)



**Abb. 15:** Simon-Gunier-Darstellung des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Ammoniak-Atmosphäre in der „Bühler-Kammer“

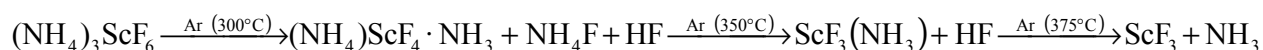


**Abb. 16:** Pulverdiffraktogramm des Endproduktes des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Ammoniak (27. Messung; oben) mit Referenzdiffraktogrammen (unten)

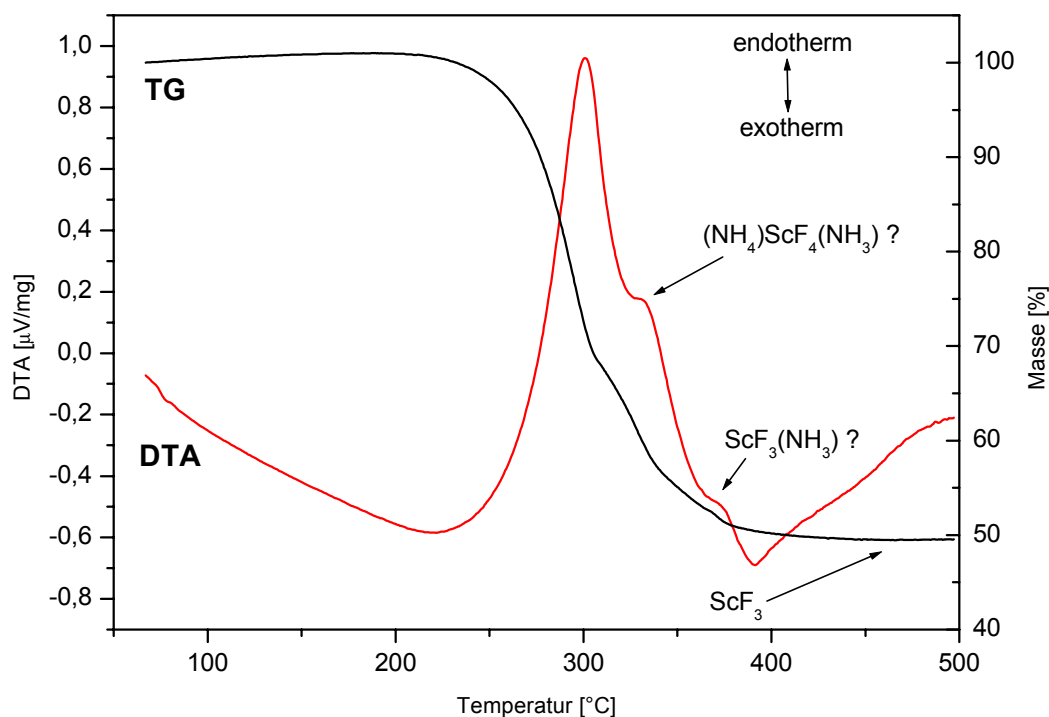
denn wie Gallium, da der Abbau von  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$  zu GaN und nicht zu  $\text{GaF}_3$  führt [38], während die entsprechende Aluminiumverbindung,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , durch Bildung von  $\text{AlF}_3$  ein dem Scandium analoges Verhalten zeigt. Da man in alten Periodensystemen Scandium in der dritten Gruppe neben Gallium, aber eher unter Aluminium, wenn auch links daneben gestellt, anordnete, wäre sein Platz somit eigentlich direkt unter Aluminium zu setzen [39]. Weitere Ergebnisse, von denen in den nächsten Kapiteln berichtet wird, bestätigen diese These.

### 1.4.2 DTA / TG-Untersuchung von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ unter Argon-Atmosphäre

Die Untersuchung des thermischen Abbaus von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Ar-Atmosphäre erfolgte mit Hilfe von DTA / TG-Messungen. Eine Phasenumwandlung ist nicht zu detektieren, jedoch drei Abbaustufen, die aufgrund des Gewichtsverlustes den Verbindungen  $(\text{NH}_4)\text{ScF}_4 \cdot (\text{NH}_3)$ ,  $\text{ScF}_3 \cdot (\text{NH}_3)$  und  $\text{ScF}_3$  zugeordnet werden könnten. Folgender Reaktionsmechanismus kann daher postuliert werden:



Versuche, diese Verbindungen abzufangen und röntgenographisch zu charakterisieren, schlugen bisher fehl. Ein ähnliches Verhalten bei thermoanalytischen Untersuchungen zeigt auch  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre [38]. In diesem Fall konnten die Verbindungen  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NH}_3)_2\text{F}_3$  und  $\text{Al}(\text{NH}_3)\text{F}_3$  rechnerisch der Thermogravimetrie-Kurve zugeordnet werden. Die unterschiedlichen Befunde aus der thermoanalytischen Untersuchung und der in-situ-Pulverdiffraktometrie sind durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen erklärbar. Bei der thermoanalytischen Untersuchung wurde mit 10 K/min aufgeheizt, so daß bei den hier ablaufenden Reaktionen im Festkörper bzw. zwischen Festkörper und Gas-Atmosphäre kein Gleichgewicht herrschen dürfte. Demzufolge werden auch metastabile Phasen beobachtet, die als Zwischenprodukte auftreten. Im Pulverdiffraktometer wurde jedoch stets schnell mit 30 K/min auf eine ausgewählte Temperatur aufgeheizt und dort 5 Minuten belassen. Das Diffraktogramm wurde dann innerhalb von 2,5 Stunden mit einem Zählrohr registriert. Dadurch bleibt genügend Zeit, damit sich das Gleichgewicht einstellen kann und somit nur die kristallinen Gleichgewichtsphasen anhand ihres Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden können.



**Abb. 17:** DTA/ TG -Diagramm von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  unter Argon-Atmosphäre

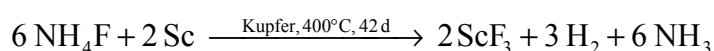
## 2 Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$

### 2.1 Einleitung

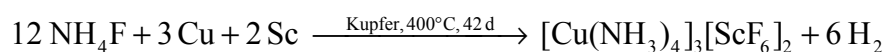
Das Synthesepotential der „Monel-Methode“ umfaßt neben den praktisch unbegrenzten Kombinationsmöglichkeiten zwischen Ammoniumhalogeniden mit Metallen, Übergangsmetallen, intermetallischen Phasen usw. auch die Option, das verwendete Ampullenmaterial an den Reaktionen teilnehmen zu lassen. In der Regel versucht man jedoch, ein der Reaktion angepaßtes, möglichst inertes Containermaterial zu verwenden, um definierte Umsetzungsbedingungen zu gewährleisten. Im Gegensatz zu den Edukten, die in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen in den Ampullen vorliegen, greift das Ampullenmaterial je nach Reaktionsführung mehr oder weniger in die Produktbildung ein. In der Vergangenheit sind bereits einige interessante neue Verbindungen mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellt worden [10-12, 40]. Die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  stellt einen weiteren Vertreter dieser Nebenprodukte dar, wobei hier zum ersten Mal das bislang als chemisch inert gegenüber Ammoniumfluorid geltende Kupfer an der Umsetzung teilnahm.

### 2.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$

Bei der Umsetzung von Scandium mit  $(\text{NH}_4)\text{F}$  im molaren Verhältnis 1:4 in einer in Kieselglas eingeschmolzenen Kupferampulle bei  $400^\circ\text{C}$  im Verlauf von 6 Wochen, entstand als Hauptprodukt  $\text{ScF}_3$  als kristallines farbloses Pulver gemäß:



Daneben wurden einige wenige tiefblaue Kristalle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  mit würfelförmigem bis nahezu rundem Habitus erhalten. Als Reaktionsgleichung kann man formulieren:



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  entsteht bei dieser Reaktionsführung, wie bereits oben erwähnt, nur in Form einzelner Kristalle, da zum einen die Hauptmenge von  $\text{NH}_4\text{F}$  und Scandium bereits zur Bildung von  $\text{ScF}_3$  verbraucht wurde. Auf der anderen Seite ist Kupfer im Vergleich zu Scandium zu edel, um in nennenswerter Weise in das Reaktionsgeschehen einzugreifen. Von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  wurden unter dem Polarisationsmikroskop einige Einkristalle isoliert, in Markröhrchen eingeschmolzen und anschließend ein Intensitätsdatensatz auf dem IPDS erstellt.

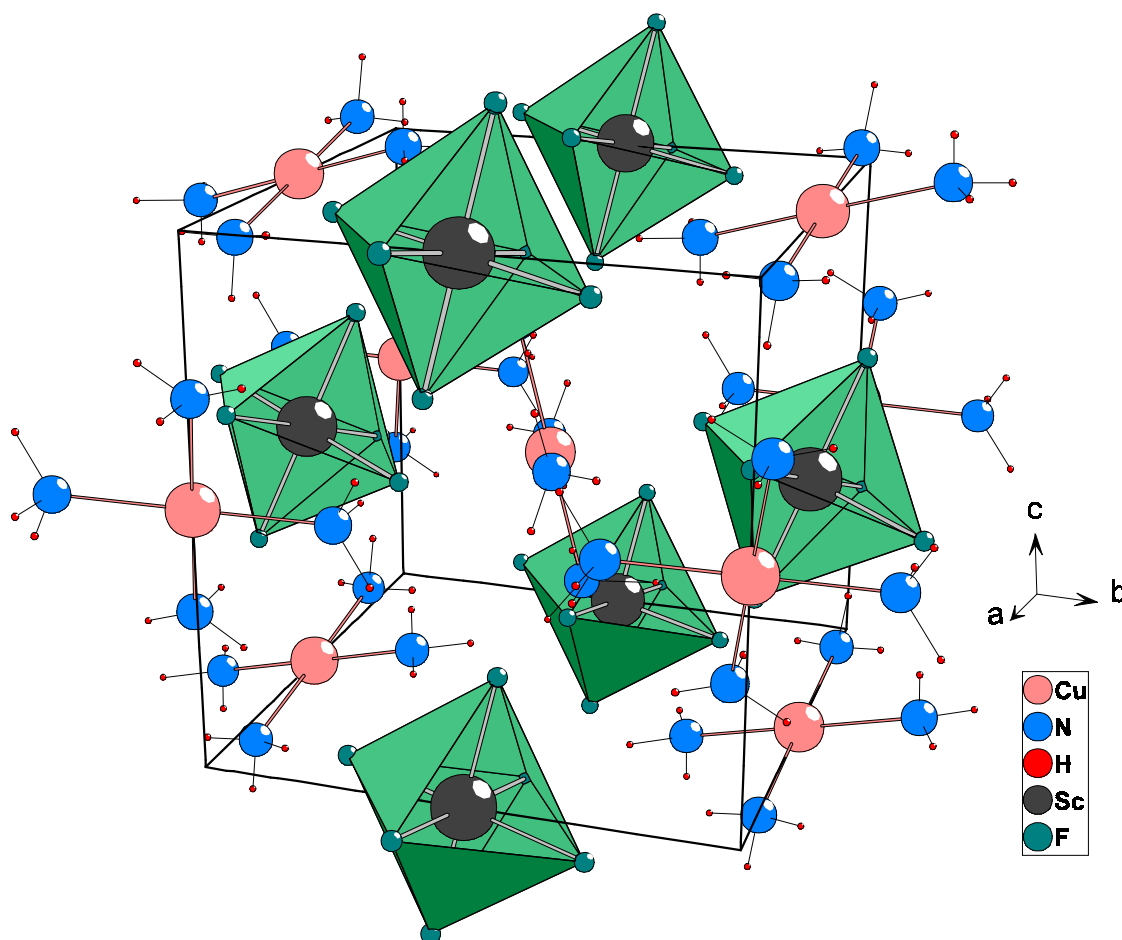
**Tab. 6:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

<b>Verhältnis:</b>	Sc / NH <sub>4</sub> F	1 : 4
<b>Einwaage:</b>	NH <sub>4</sub> F	250 mg $\equiv$ 6,75 mmol
	Sc	75,86 mg $\equiv$ 1,688 mmol
Reaktionstemperatur:	400°C	
Reaktionszeit:	42 d	
Aufheizrate:	2°C/h	
Abkühlrate:	2°C/h	
Ampullenmaterial:	Kupfer	

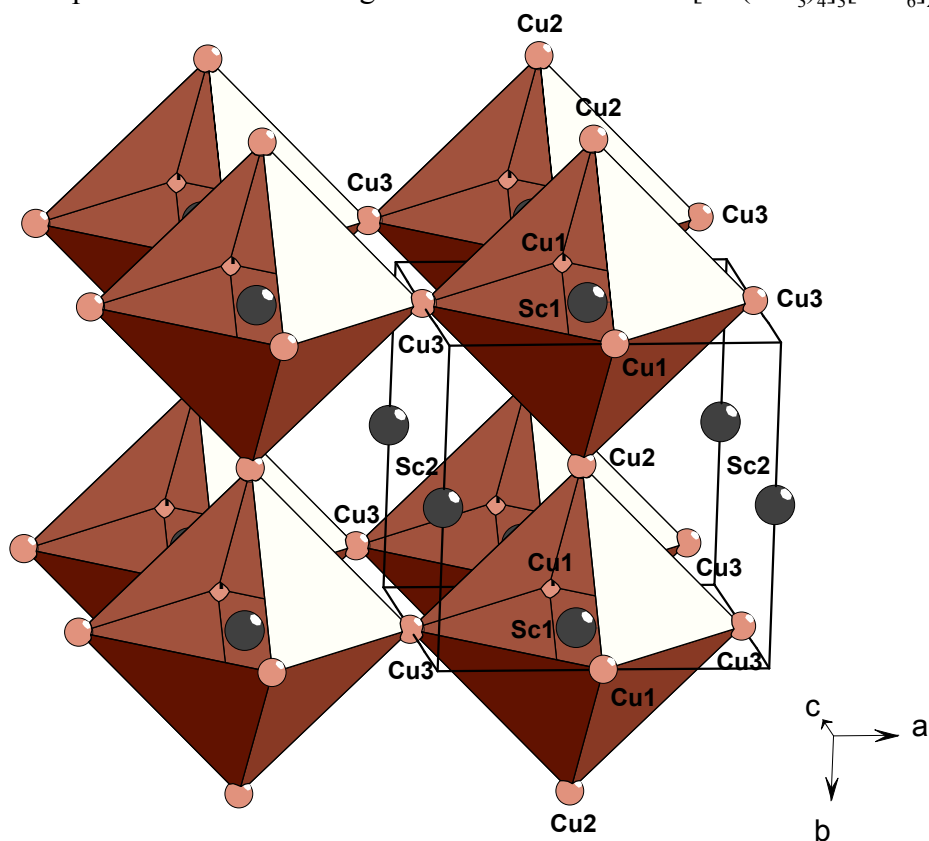
### 2.3 Kristallstruktur von [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten  $a = 821,1(1)$  pm,  $b = 821,2(2)$  pm,  $c = 822,7(2)$ ,  $\alpha = 90,04(3)$ ,  $\beta = 90,00(3)$ ,  $\gamma = 90,16(3)$  und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist in Abb. 19 dargestellt.

In [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> liegen jeweils voneinander isolierte quadratisch-planare [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen und oktaedrische [ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen als Baueinheiten im Verhältnis 3:2 vor. Die Zentren der praktisch unverzerrten [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Quadrate (Cu2) besetzen das Zentrum und zwei Kantenmitten (Cu1, Cu3) der Elementarzelle, wobei die Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>-Abstände im Mittel bei 202 pm liegen. Die dritte Kantenmitte wird durch das Zentrum der [ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaeder mit Sc2 besetzt und zentriert gleichzeitig eine der drei Flächen in (1/2,0,1/2) (Abb. 18). Die Anordnung der Schweratome Sc und Cu entspricht weitgehend jener im Perowskit-Typ CaTiO<sub>3</sub>, wobei Scandium die Lagen der Ca und Ti -Atome besetzt und Kupfer die Plätze der Sauerstoffatome einnimmt (Abb. 19). Die Elementarzelle ist allerdings hier gegenüber der Elementarzelle des Perowskits um 1/2,1/2,0 transformiert. Während beim Perowskit die kubisch-dichteste Packung von den Ca<sup>2+</sup>-Ionen und den Sauerstoffionen gebildet wird, geschieht dies hier durch die Cu- und Sc2-Ionen, während Sc1 ein Viertel der Oktaederlücken besetzt. Sc1 bildet mit den Kupferatomen nahezu ideale Oktaeder aus, die über alle 6 Ecken über N-H...F Brücken zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpfen (Abb. 19). Sc1 ist, wie in Abb. 20 dargestellt, oktaedrisch von Kupferionen umgeben, während Sc2 von 12 Kupferionen in Form eines Kuboktaeders koordiniert wird (Abb. 21). Die voneinander isolierten [ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>- und [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Baueinheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, wobei die N-(H)...F-Abstände zwischen 285 pm und 336 pm mit Winkeln von 155° und 173 pm liegen. Die Kristallstruktur hat lediglich triklinen Symmetrie, ist jedoch pseudokubisch.



**Abb. 18:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$



**Abb. 19:** Darstellung der durch Cu und Sc1 gebildeten dreidimensionalen Raumnetzstruktur in der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$



**Tab. 7:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$ 

Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ pm,°	$a = 821,1(1)$ $b = 821,2(2)$ $c = 822,7(2)$ $\alpha = 90,04(3)$ $\beta = 90,00(3)$ $\gamma = 90,16(3)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	554,7(3)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Molmasse/ g/mol	712,95
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,134
Kristallfarbe	blau
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ mm <sup>-1</sup>	3,522
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
F(000)	357
Anzahl der gemessenen Reflexe	5395
Unabhängige Reflexe	2503
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	982
$R_{\text{int}}$	0,0963
Verwendete Programmsysteme	SHELXS-86 [23] / SHELXL-93 [24]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	2503 / 0 / 211
Goodness-of-fit	0,787
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0439$ ; $wR_2 = 0,0621$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1428$ ; $wR_2 = 0,0831$
Restelektronendichte	0,943 / -1,480
CSD-Nummer	411866

**Tab. 8:** Atomkoordinaten und äquivalente (\* = isotrop) Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Cu1	1d	1/2	0	0	0,0250(4)
N11	2i	0,2657(9)	0,027(2)	0,071(1)	0,042(2)
H11A	2i	0,20(1)	0,948(13)	0,053(13)	0,048(39)
H11B	2i	0,27(1)	0,021(10)	0,168(10)	0,042(25)
H11C	2i	0,21(1)	0,112(10)	0,062(9)	0,039(26)
N12	2i	0,453(1)	0,769(1)	0,927(1)	0,039(2)
H12A	2i	0,354(13)	0,723(12)	0,923(11)	0,054(30)*
H12B	2i	0,466(8)	0,775(8)	0,858(8)	0,00(2)*
H12C	2i	0,546(12)	0,683(11)	0,936(11)	0,043(28)*
Cu2	1h	1/2	1/2	1/2	0,0250(4)
N21	2i	0,7304(9)	0,5754(9)	0,545(1)	0,038(2)
H21A	2i	0,759(12)	0,558(12)	0,635(13)	0,059(35)*
H21B	2i	0,795(10)	0,567(10)	0,452(11)	0,022(24)*
H21C	2i	0,715(7)	0,665(8)	0,536(7)	0,005(15)*
N22	2i	0,475(1)	0,427(1)	0,7420(9)	0,0456(26)
H22A	2i	0,356(13)	0,464(13)	0,778(13)	0,078(34)*
H22B	2i	0,469(13)	0,286(13)	0,730(13)	0,079(33)*
H22C	2i	0,466(8)	0,442(8)	0,680(8)	0,00(2)*
Cu3	1b	0	0	1/2	0,0249(4)
N31	2i	0,0718(9)	0,7654(8)	0,526(1)	0,039(2)
H31A	2i	0,174(14)	0,751(14)	0,521(15)	0,090(41)*
H31B	2i	0,062(11)	0,690(12)	0,621(12)	0,068(30)*
H31C	2i	0,052(12)	0,703(11)	0,428(12)	0,034(27)*
N32	2i	0,0759(9)	0,045(1)	0,7308(8)	0,034(2)
H32A	2i	0,186(14)	0,036(13)	0,725(13)	0,081(36)*
H32B	2i	0,0614(85)	0,9398(85)	0,783(8)	0,002(17)*
H32C	2i	0,079(19)	0,128(18)	0,752(18)	0,118(61)*
Sc1	1f	1/2	0	1/2	0,0169(4)
F11	2i	0,4358(6)	0,0829(5)	0,7217(5)	0,027(1)
F12	2i	0,4176(5)	0,7768(5)	0,5641(5)	0,027(1)
F13	2i	0,2771(5)	0,0639(5)	0,4159(5)	0,027(1)
Sc2	1c	0	1/2	0	0,0201(6)
F21	2i	0,2395(5)	0,4586(7)	0,0509(6)	0,049(1)
F22	2i	0,0515(6)	0,7396(5)	0,9592(7)	0,050(1)
F23	2i	0,0409(7)	0,4501(6)	0,7606(5)	0,051(1)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tab. 9:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$ 

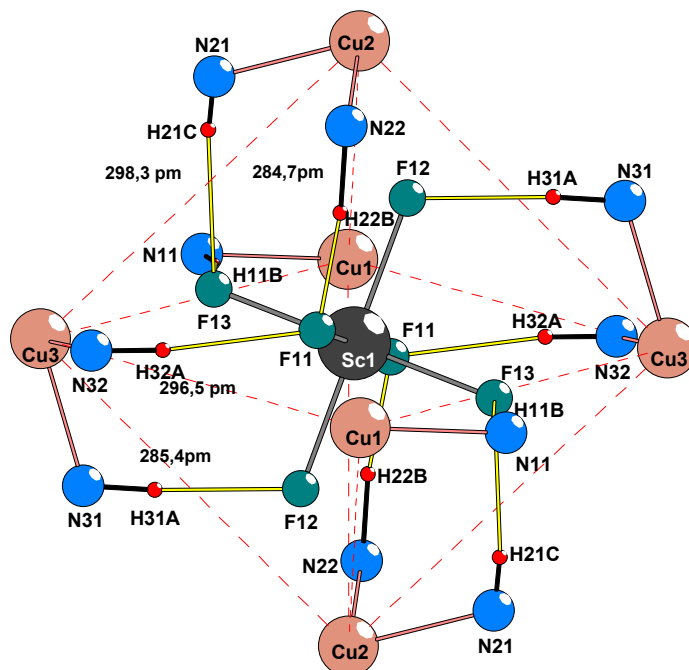
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	0,0253(9)	0,0263(8)	0,0233(9)	-0,0029(7)	0,0016(7)	-0,0024(7)
N11	0,019(4)	0,083(7)	0,025(4)	-0,002(4)	0,000(3)	0,002(5)
N12	0,066(6)	0,028(4)	0,023(5)	0,000(3)	0,003(4)	-0,013(4)
Cu2	0,0249(9)	0,0231(8)	0,0268(9)	0,0011(7)	-0,0001(7)	-0,0021(7)
N21	0,038(4)	0,023(4)	0,053(6)	0,005(4)	-0,004(4)	-0,003(3)
N22	0,093(8)	0,038(5)	0,006(4)	0,009(3)	0,005(4)	0,000(5)
Cu3	0,0224(9)	0,0256(8)	0,0267(9)	-0,0004(7)	-0,0019(7)	0,0010(7)
N31	0,026(4)	0,020(3)	0,073(6)	0,003(4)	-0,002(4)	0,003(3)
N32	0,023(4)	0,059(5)	0,021(3)	-0,008(3)	-0,001(3)	-0,007(4)
Sc1	0,0167(8)	0,0166(8)	0,0173(8)	-0,0003(6)	-0,0009(7)	-0,0015(7)
F11	0,033(2)	0,022(2)	0,025(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,003(2)
F12	0,027(2)	0,020(2)	0,035(2)	0,000(2)	0,001(2)	0,001(2)
F13	0,017(2)	0,037(2)	0,026(2)	-0,006(2)	0,001(2)	0,006(2)
Sc2	0,0204(14)	0,0193(12)	0,0205(13)	-0,0005(10)	-0,0028(10)	-0,0007(11)
F21	0,022(2)	0,070(3)	0,054(3)	0,000(3)	-0,007(2)	0,007(2)
F22	0,058(3)	0,024(2)	0,067(4)	0,007(2)	0,002(3)	-0,010(2)
F23	0,068(4)	0,057(3)	0,030(3)	-0,007(2)	0,012(2)	0,004(3)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

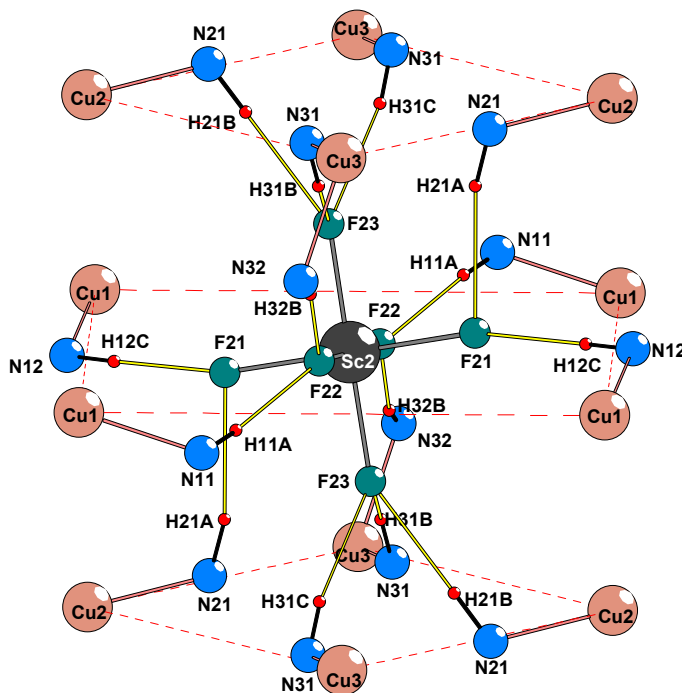
**Tab. 10:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$ 

Cu1-N11	202,2(8)	2x	N12-F11	307,4(9)	N31-F12	285,4(9)
Cu1-N12	202,6(7)	2x		327,9(10)	N31-F13	310,6(10)
Cu2-N21	201,7(8)	2x	N12-F12	298,7(10)		322,6(9)
Cu2-N22	209,8(8)	2x	N12-F13	382,8(11)	N31-F22	356,7(12)
Cu3-N31	202,8(7)	2x	N12-F21	315,5(11)	N31-F23	309,9(12)
Cu3-N32	203,1(7)	2x		325,9(11)		323,5(10)
Sc1-F11	201,6(5)	2x	N12-F22	332,2(12)	N32-F11	296,5(10)
Sc1-F12	202,4(5)	2x	N21-F11	381,4(9)	N32-F12	382,4(9)
Sc1-F13	202,8(4)	2x	N21-F12	306,0(9)	N32-F13	307,0(9)
Sc2-F21	203,9(4)	2x		325,0(9)		326,5(9)
Sc2-F22	203,7(4)	2x	N21-F13	298,3(9)	N32-F22	327,6(10)
Sc2-F23	203,9(4)	2x	N21-F21	335,7(10)		314,4(10)
			N21-F23	328,2(10)	N32-F23	335,1(11)
N11-F11	311,5(10)		N22-F11	284,7(9)		
	323,4(9)		N22-F12	315,1(10)		
N11-F13	285,4(9)			326,5(10)		
N11-F21	357,6(13)		N22-F21	319,6(11)		
N11-F22	306,9(13)			304,3(12)		
	325,7(10)		N22-F23	357,0(13)		
N12-Cu1-N12	180,0		F11-Sc1-F11	180,0	F22-Sc2-F22	180,0
N12-Cu1-N11	90,5(4)	2x	F11-Sc1-F12	89,0(2)	F22-Sc2-F23	90,0(2)
	89,5(4)	2x		91,0(2)	F23-Sc2-F23	180,0
N11-Cu1-N11	180,0		F12-Sc1-F12	180,0	F22-Sc2-F21	90,2(2)
			F11-Sc1-F13	89,1(2)		89,8(2)
N21-Cu2-N21	180,0			90,9(2)	F23-Sc2-F21	89,7(2)
N21-Cu2-N22	90,3(4)	2x	F12-Sc1-F13	91,4(2)		90,3(2)
	89,7(4)	2x		88,6(2)	F21-Sc2-F21	180,0
N22-Cu2-N22	180,0		F13-Sc1-F13	180,0		
N31-Cu3-N31	180,0					
N31-Cu3-N32	91,1(4)	2x				
	88,9(4)	2x				
N32-Cu3-N32	180,0					

Bedingt durch die unterschiedlich starke Verkipfung der quadratisch-planaren und oktaedrischen Baueinheiten zueinander, blieb der Versuch, eine Strukturlösung in einer höhersymmetrischen Raumgruppe zu finden, erfolglos.



**Abb. 20:** Darstellung der Koordinationssphäre von Sc1 mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...F. Sc1 ist in zweiter Koordinationssphäre oktaedrisch von Kupferionen umgeben.



**Abb. 21:** Darstellung der Koordinationssphäre von Sc2 mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...F. Sc2 wird in zweiter Koordinationssphäre von 12  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Form eines Kuboktaeders koordiniert.

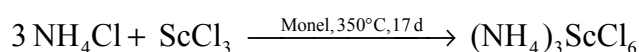
### 3 Synthese und Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$

#### 3.1 Einleitung

Ternäre Verbindungen im System Sc/Cl/N wurden bereits 1962 von I.V. Tananaev und V.P. Orlovskii vom Typ  $\text{ScCl}_3 \cdot x \text{NH}_3$  (mit  $x = 1-5$ ) postuliert, konnten jedoch strukturell nicht aufgeklärt werden [41]. Bis vor kurzem war lediglich die aus Pulverdaten bestimmte, im Erythrosiderit-Typ kristallisierende, Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  bekannt [42]. D. Klein gelang es kürzlich, die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ScCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  darzustellen sowie durch Synthese und Charakterisierung von  $\text{ScCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{ScCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  erstmals, einige der oben vorhergesagten Verbindungen zu bestätigen [43]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  einkristallin hergestellt und strukturell aufgeklärt werden. Die Verbindung ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation einiger Chloride des Yttriums der Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  mit  $\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  [44]. Tieftemperaturmessungen lieferten keine Hinweise die auf die Existenz einer weiteren Modifikation von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  hindeuten, wie sie von H. Mattfeld für die Chloride  $\text{A}_3\text{YCl}_6$  gefunden wurde.

#### 3.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$

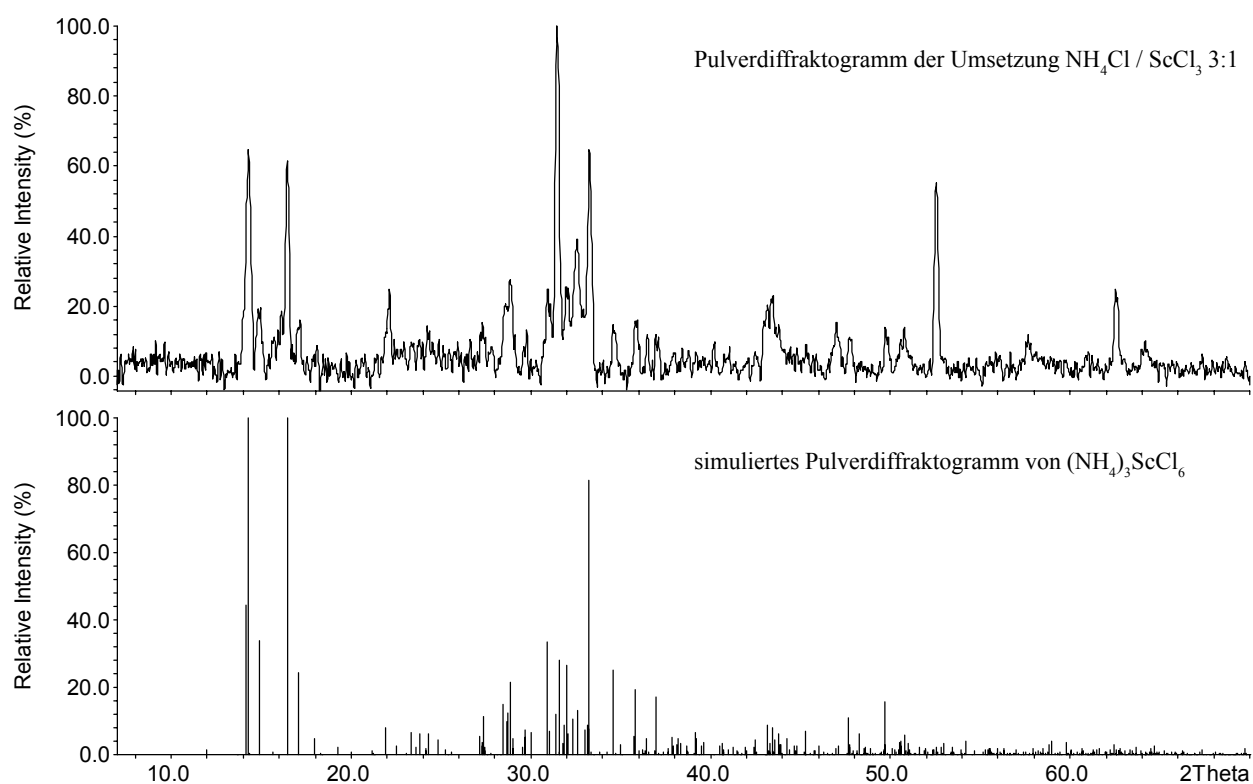
Setzt man Ammoniumchlorid mit Scandiumtrichlorid im Verhältnis 3:1 in einer mit Kieselglas ummantelten Monelampulle bei  $350^\circ\text{C}$  mit einer Dauer von 17 Tagen um, so erhält man ein Produktgemisch mit  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  als Hauptprodukt in Form farbloser Kristalle mit quaderförmigem Habitus.



Aus dem Pulverdiffraktogramm (Abb. 22) ist ersichtlich, daß im Produktgemisch neben  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  noch eine weitere Phase vorliegt, die bis jetzt nicht charakterisiert werden konnte. Die Edukte konnten röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden. Einige Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  wurden unter dem Polarisationsmikroskop isoliert und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Ihre Güte wurde mit Filmmethoden untersucht. Von einem geeigneten Kristall wurde auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz erstellt. Die Reaktionsparameter für die Umsetzung sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

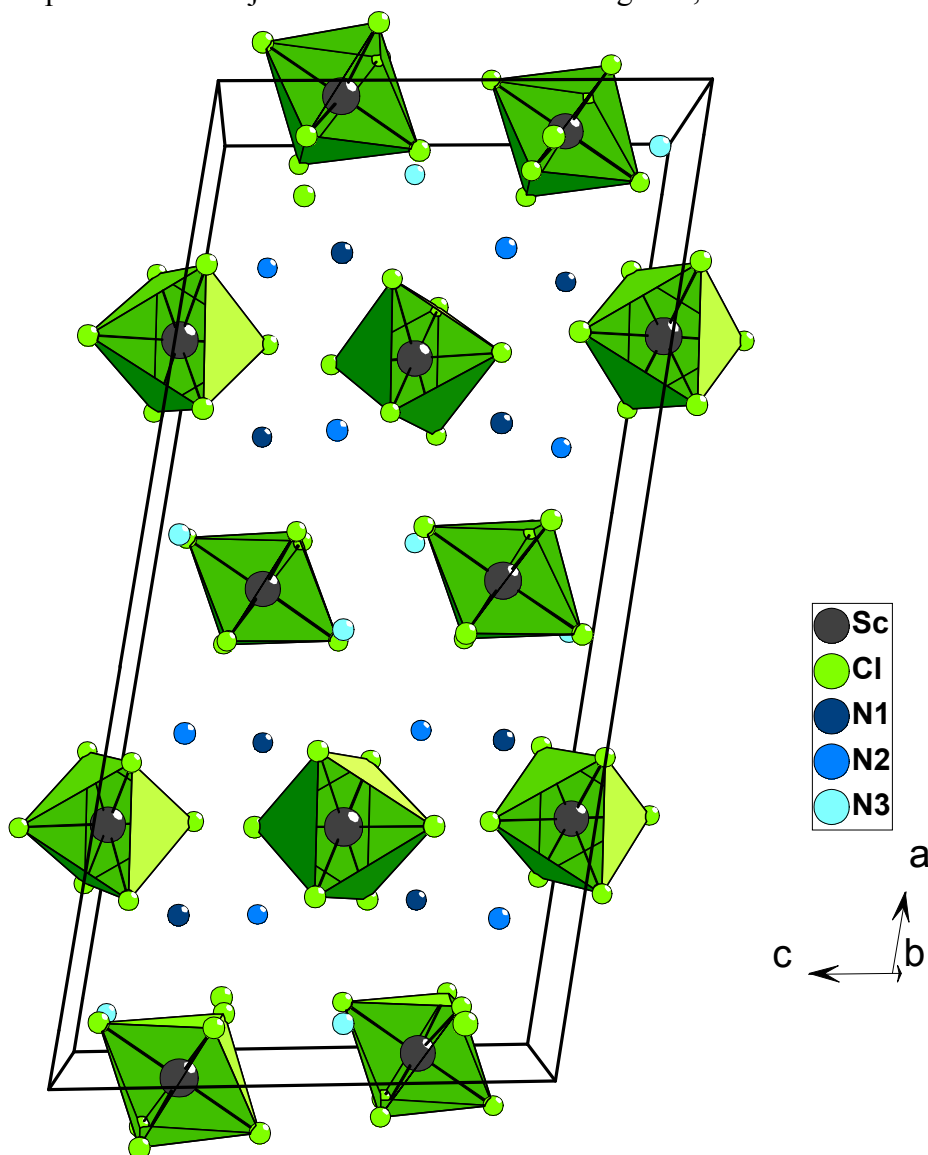
**Tab. 11:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

<b>Verhältnis:</b>	$\text{ScCl}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$	1 : 3
<b>Einwaage:</b>	$\text{NH}_4\text{Cl}$	267,5 mg $\equiv$ 5 mmol
	$\text{ScCl}_3$	252 mg $\equiv$ 1,67 mmol
Reaktionstemperatur: 350°C		
Reaktionszeit: 17 d		
Aufheizrate: 5°C/h		
Abkühlrate: 5°C/h		
Ampullenmaterial: Monel		

**Abb. 22:** Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{ScCl}_3$  (oben) und simuliertes Diffraktogramm von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  (unten); (Peakliste im Anhang)

### 3.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$

$(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  kristallisiert monoklin im  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ mit der Raumgruppe  $C2/c$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von  $(\text{NH}_4)_3\text{YCl}_6$  [44]. Die zwei kristallographisch unterscheidbaren  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen sind nahezu unverzerrt oktaedrisch von Chloridionen im Abstand von 246-251 pm umgeben. Aus Abb. 23 ist ersichtlich, daß die unverknüpften  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder Schichten parallel (100) ausbilden, wobei die  $[\text{Sc}(2)\text{Cl}_6]^{3-}$ -Oktaeder gegeneinander verkippt sind. Es ergibt sich so insgesamt eine dichteste Kugelpackung von  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Oktaedern. Zwei der drei kristallographisch verschiedenen Stickstoffatome besetzen in dieser Kugelpackung die Tetraederlücken und das dritte eine Oktaederlücke. Für die Stapelfolge der Ammoniumionen ergibt sich eine periodische Abfolge von Schichten mit  $\text{NH}_4^+(1)$ - und  $\text{NH}_4^+(2)$ -Ionen und solchen, die nur  $\text{NH}_4^+(3)$ -Ionen enthalten. N1 und N2 sind zweifach überkappt verzerrt trigonal-prismatisch von jeweils acht Chloridionen umgeben, während für N3 eine dreifach-



**Abb. 23:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ . Die  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind parallel (100) zu Schichten angeordnet.



**Tab. 12:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ 

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten/ pm,°	a = 2542,5(6) b = 770,8(2) $\beta$ = 99,89(2) c = 1249,4(4)
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	2412,3(12)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 8
Molmasse/ g/mol	311,79
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	1,717
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$6,30 \leq 2\Theta \leq 50$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ mm <sup>-1</sup>	1,774
Indexbereich	$-26 \leq h \leq 30$ $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 14$
F(000)	1248
Anzahl der gemessenen Reflexe	4492
Unabhängige Reflexe	1154
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	579
R <sub>int</sub>	0,0986
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [28] / X-Shape (Stoe) [29] SHELXS-97 [23] / SHELXL-97 [24]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1154 / 0 / 93
Goodness-of-fit	0,981
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0480; wR <sub>2</sub> = 0,0930
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,1071; wR <sub>2</sub> = 0,1014
Restelektronendichte	0,432 / -0,402

**Tab.13:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sc1	4e	0	0,2209(14)	3/4	0,032(2)
Sc2	4d	1/4	1/4	1/2	0,0296(7)
Cl1	8f	0,7495(1)	0,8821(4)	0,6817(2)	0,0406(7)
Cl2	8f	0,6836(2)	0,5333(5)	0,5372(3)	0,0595(10)
Cl3	8f	0,0569(4)	0,4432(7)	0,6824(8)	0,0578(18)
Cl4	8f	0,9426(3)	0,9828(7)	0,8039(8)	0,0527(16)
Cl5	8f	0,0566(1)	0,226(6)	0,9309(2)	0,057(7)
Cl6	8f	0,8277(2)	0,5646(4)	0,5777(2)	0,0527(9)
N1	8f	0,8361(3)	0,190(1)	0,6948(7)	0,048(3)
N2	8f	0,1534(3)	0,316(1)	0,1456(7)	0,044(3)
N3	8f	0,9501(4)	0,721(4)	0,5663(8)	0,045(6)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

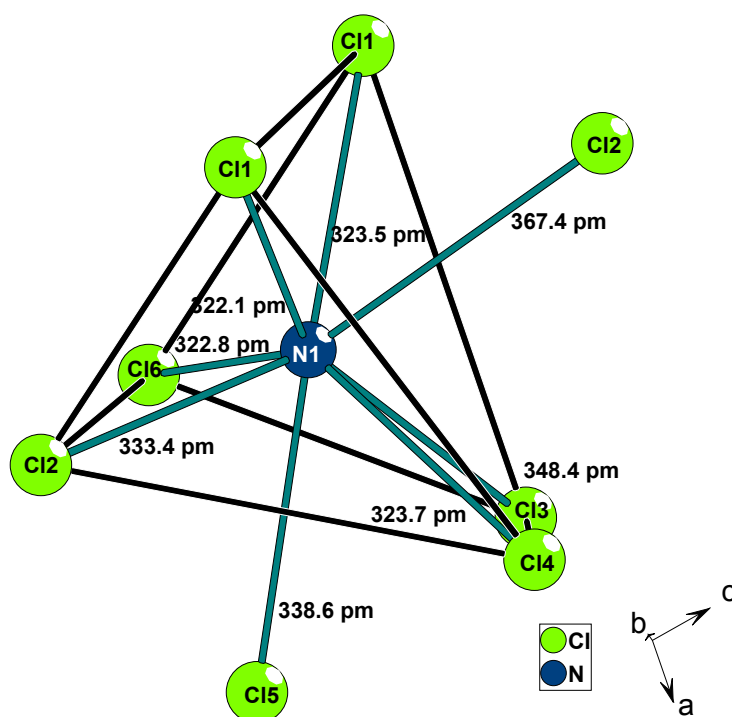
**Tab. 14:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ 

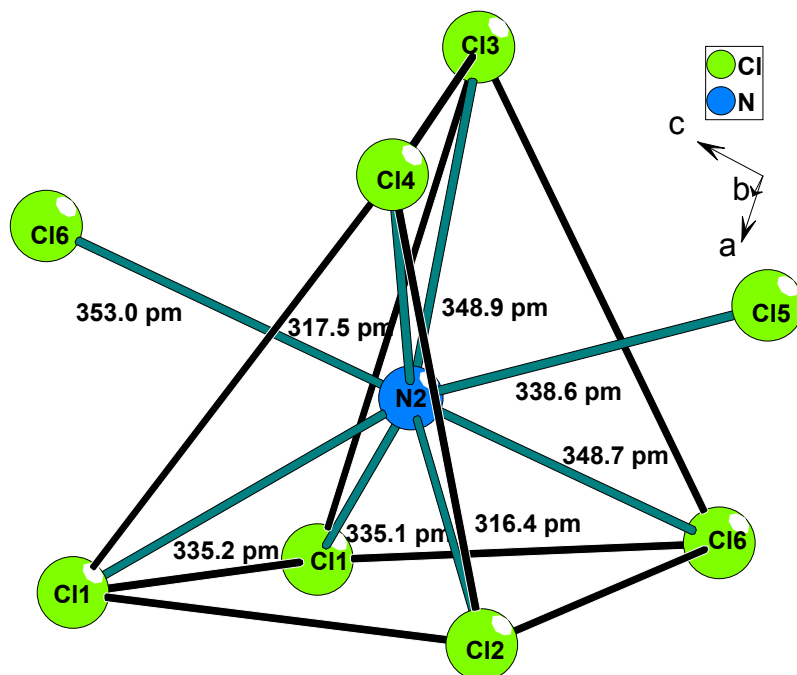
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sc1	0,0282(12)	0,040(7)	0,0280(12)	0	0,0046(10)	0
Sc2	0,0304(14)	0,0295(16)	0,0286(13)	-0,008(9)	0,0039(11)	-0,015(7)
Cl1	0,0401(14)	0,0419(17)	0,0393(14)	-0,0024(14)	0,0053(12)	-0,0041(14)
Cl2	0,073(2)	0,061(2)	0,0470(18)	0,0000(17)	0,0165(17)	-0,0362(19)
Cl3	0,051(3)	0,053(4)	0,068(3)	0,008(4)	0,004(2)	-0,024(4)
Cl4	0,042(2)	0,048(4)	0,070(3)	0,016(4)	0,013(2)	-0,006(3)
Cl5	0,0361(12)	0,10(2)	0,0324(12)	0,000(3)	-0,0012(9)	0,006(4)
Cl6	0,0509(17)	0,057(2)	0,0471(16)	0,0026(16)	0,0002(14)	0,0198(15)
N1	0,032(5)	0,061(9)	0,050(5)	-0,001(5)	0,007(4)	-0,005(4)
N2	0,041(5)	0,041(7)	0,050(6)	-0,013(4)	0,007(4)	-0,005(4)
N3	0,058(5)	0,020(19)	0,062(5)	-0,002(6)	0,022(4)	0,001(5)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

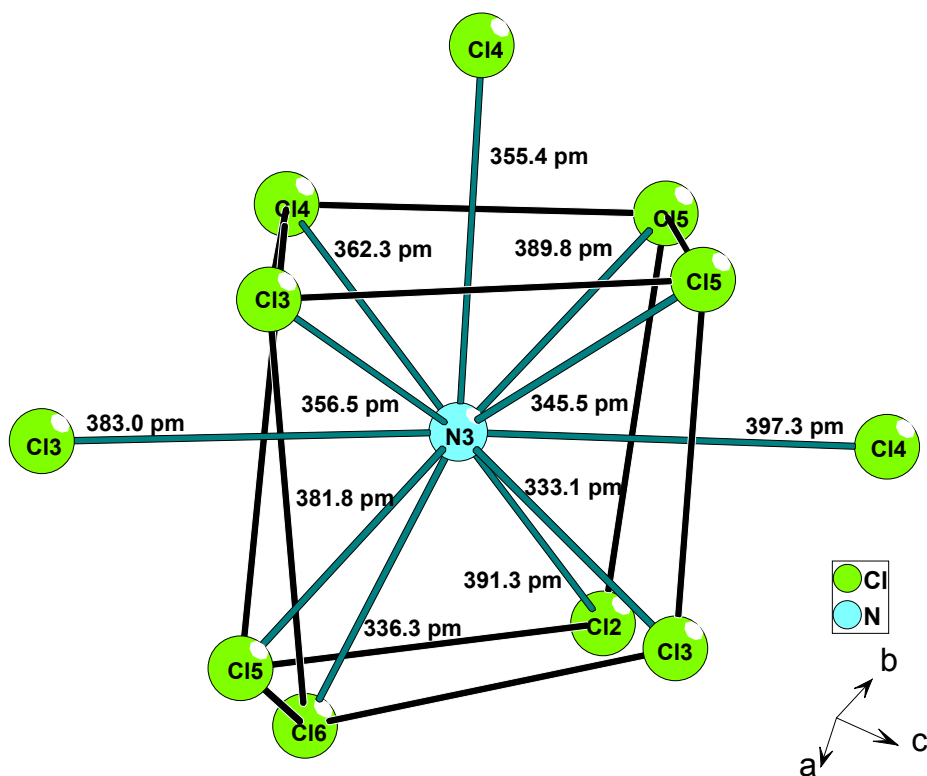
**Tab. 15:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$ 

Sc1-Cl3	248,3(12) 2x	N1-Cl1	322,1(2)	N2-Cl1	335,1(7)
Sc1-Cl4	250,8(12) 2x		323,5(2)		335,2(4)
Sc1-Cl5	246,2(3) 2x	N1-Cl2	367,4(1)	N2-Cl2	316,4(7)
Sc2-Cl1	249,0(3) 2x		333,4(1)	N2-Cl3	317,5(8)
Sc2-Cl2	247,5(3) 2x	N1-Cl3	348,4(3)	N2-Cl4	348,9(1)
Sc2-Cl6	249,5(3) 2x	N1-Cl4	323,7(3)	N2-Cl5	338,6(5)
		N1-Cl5	338,6(3)	N2-Cl6	353,0(1)
		N1-Cl6	322,8(2)		348,7(9)
N3-Cl2	391,3(3)	Cl3-Sc1-Cl3	92,7(5)	Cl1-Sc2-Cl1	180,0
N3-Cl3	383,0(3)	Cl4-Sc1-Cl4	85,9(5)	Cl2-Sc2-Cl2	180,00(15)
	356,5(3)	Cl5-Sc1-Cl5	178(2)	Cl6-Sc2-Cl6	180,0
	333,1(4)	Cl5-Sc1-Cl3	91,1(8) 2x	Cl1-Sc2-Cl6	89,60(10) 2x
N3-Cl4	397,3(4)		87,7(7) 2x	Cl1-Sc2-Cl6	90,40(10) 2x
	356,5(3)	Cl3-Sc1-Cl4	175,2(4) 2x	Cl2-Sc2-Cl6	93,45(12) 2x
	333,1(4)		90,78(16) 2x	Cl2-Sc2-Cl6	86,55(12) 2x
N3-Cl5	389,8(1)	Cl5-Sc1-Cl4	92,3(8) 2x	Cl2-Sc2-Cl1	90,32(10) 2x
	381,8(1)		89,0(8) 2x	Cl2-Sc2-Cl1	89,68(10) 2x
	345,5(3)				
N3-Cl6	336,3(3)				

**Abb. 24:** Darstellung der Koordinationssphäre um das Ammoniumion N1. Das Ammoniumion ist zweifach überkappt verzerrt trigonal-prismatisch von acht Chloridionen umgeben.

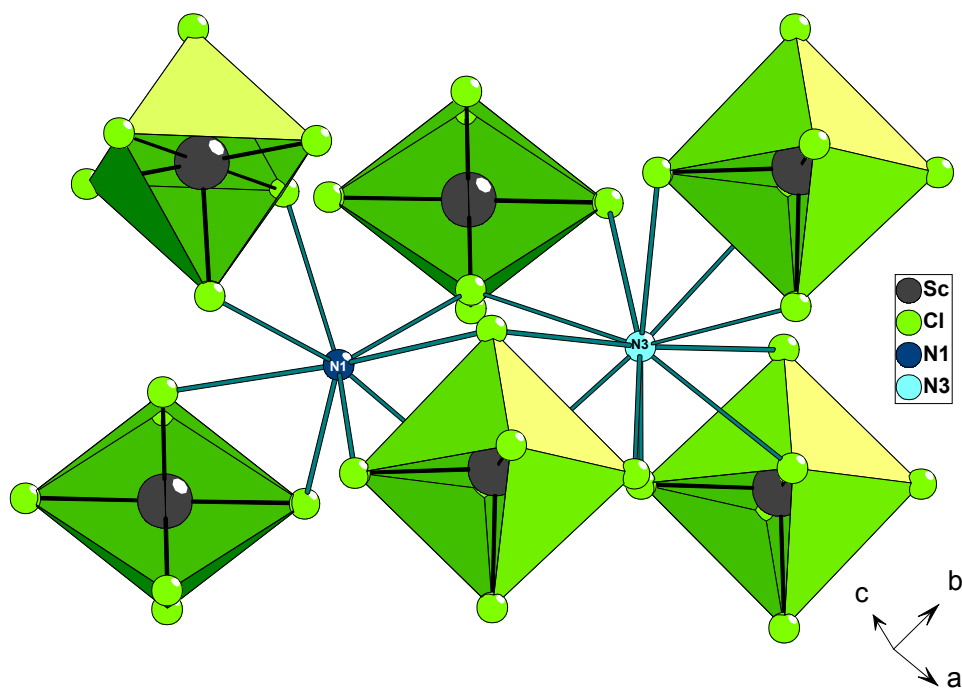


**Abb. 25:** Darstellung der Koordinationssphäre um das Ammoniumion mit N2. Das Ammoniumion ist hier wie bei N1 zweifach überkappt verzerrt trigonal-prismatisch von acht Chloridionen umgeben.

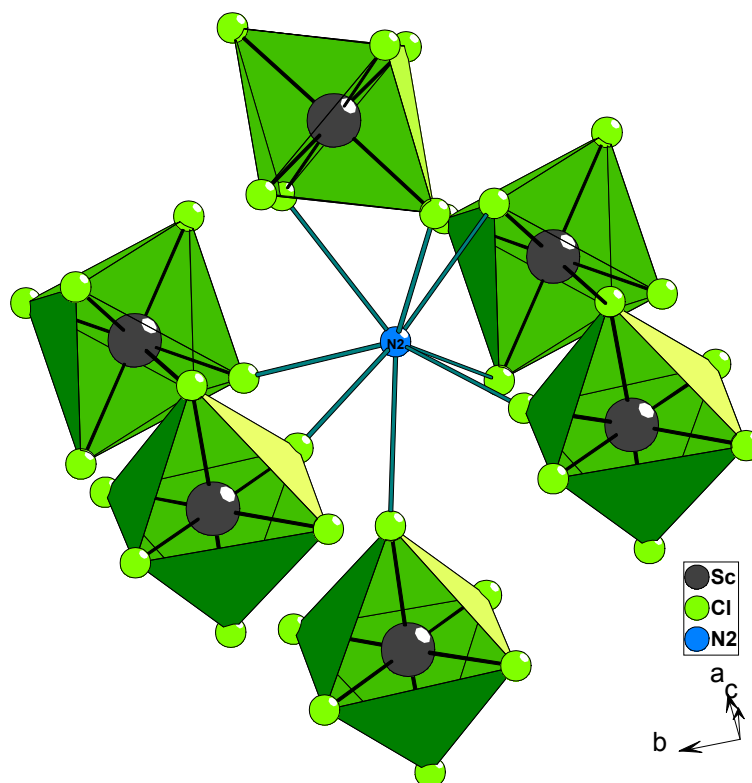


**Abb. 26:** Darstellung der Koordinationssphäre um das Ammoniumion N3. Für das Ammoniumion ergibt sich eine dreifach überkappte verzerrt tetragonal-prismatische Umgebung von elf Chloridionen.

überkappt verzerrt tetragonal-prismatische Umgebung mit elf Chloridionen gefunden wird (Abb. 24-26). N1 und N3 besetzten die Tetraederlücken in der durch die  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder gebildeten kubisch-dichtesten Packung. Abb. 27 zeigt die Koordination der  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Polyeder um N1 und N3. Für N2 ergibt sich eine oktaedrische Anordnung der Polyeder, wie Abb. 28 zeigt.



**Abb. 27:** Darstellung der tetraedrischen Koordination von N1 und N3 mit  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Polyedern



**Abb. 28:** Darstellung der oktaedrischen Koordination von N2 mit  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Polyedern

## 4 Synthese und Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$

### 4.1 Einleitung

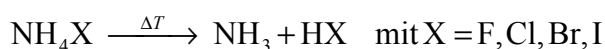
M. Simon gelang 1994 die Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen des Scandiums der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  [45] durch Umsetzung von Scandium mit Ammoniumhalogeniden. Anhand von Einkristalldaten der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{I}_5]$  und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen der anderen Homologen wurde gefunden, daß alle mit der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (Nr. 62) im Erythrosiderityp kristallisieren [46]. Diese Kristallstruktur, deren Namensgeber  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  ist, zeigen viele Verbindungen des Typs  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ , z.B. mit  $\text{M} = \text{V}$  und  $\text{X} = \text{Cl}$  [47] oder  $\text{Br}$  [45] sowie auch  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  [43]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  an einem Einkristall bestimmt und verfeinert.

### 4.2 Synthese von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$

Bei der Umsetzung von Scandium mit Ammoniumbromid im Verhältnis 1:4 in einer mit Kieselglas ummantelten Kupferampulle bei  $300^\circ\text{C}$ , fand man neben unumgesetzten Edukten einige hellgelbe quaderförmige Kristalle von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ . Die Oxidation von Scandium mit dem Ammoniumhalogenid verläuft unter diesen Bedingungen offenbar gemäß:



Entscheidend für die Produktbildung bzw. hier den Einbau von Ammoniak in die Kristallstruktur ist, wie aus früheren Arbeiten bekannt, der sich bei der Umsetzung von Ammoniumhalogeniden mit Metallen aufbauende Gasdruck [48, 49]. Von besonderer Bedeutung ist hier der Ammoniakpartialdruck, der durch die Menge des verwendeten Ammoniumhalogenids, die Reaktionstemperatur, aber auch durch die Ampullengröße beeinflusst werden kann. Die Hauptmenge des gebildeten Ammoniaks stammt aus der bei höheren Temperaturen ablaufenden Dissoziation:



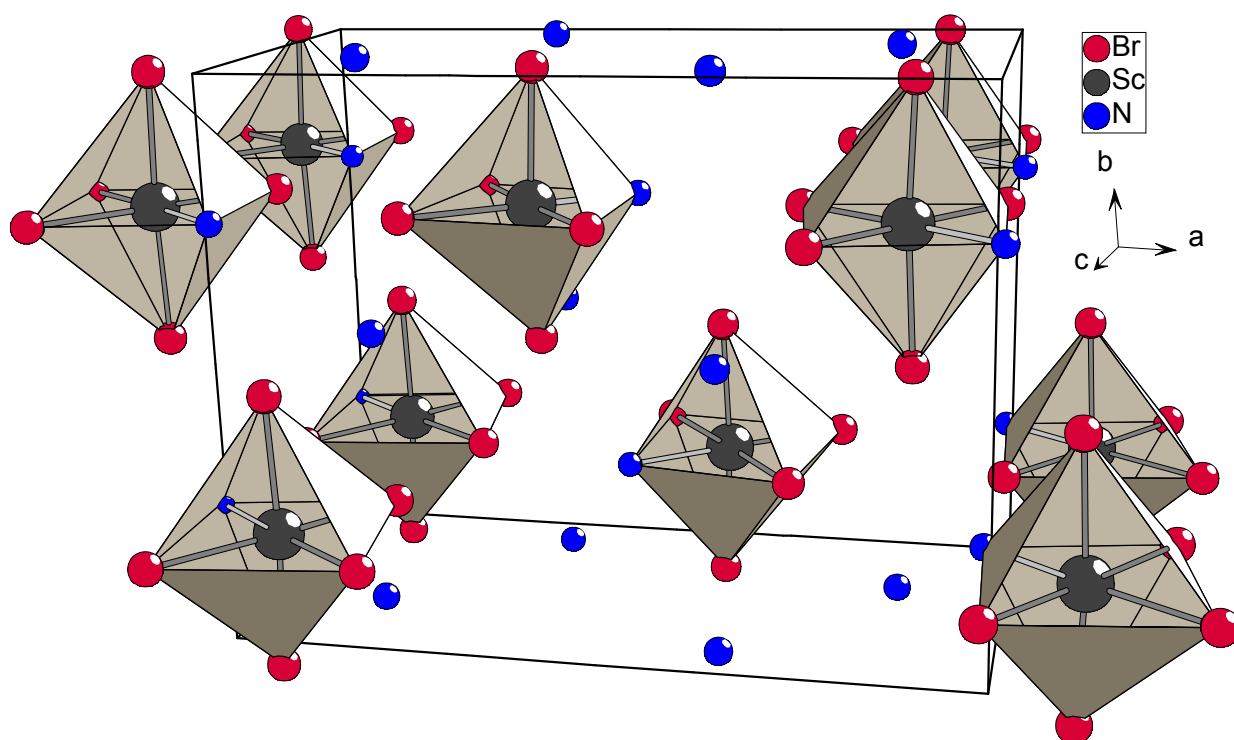
Unter dem Polarisationsmikroskop wurden einige Kristalle von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  isoliert, in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin untersucht. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz erstellt.

**Tab. 16:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

<b>Verhältnis:</b>	Sc / NH <sub>4</sub> Br	1 : 4
<b>Einwaage:</b>	NH <sub>4</sub> Br	489,6 mg $\equiv$ 5 mmol
	Sc	56,2 mg $\equiv$ 1,25 mmol
Reaktionstemperatur: 300°C		
Reaktionszeit: 12 d		
Aufheizrate: 5°C/h		
Abkühlrate: 5°C/h		
Ampullenmaterial: Kupfer		

### 4.3 Kristallstruktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>]

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>] kristallisiert orthorhombisch-primitiv mit der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) im Erythrosiderit-Typ K<sub>2</sub>[Fe(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] [46]. Die Kristallstruktur leitet sich vom K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Typ ab, wobei die Koordinationspolyeder [Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> die Positionen der [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen und die Ammoniumionen die Plätze der Kaliumionen einnehmen (Abb. 29). Sc<sup>3+</sup> ist verzerrt

**Abb. 29:** Kristallstruktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>] in perspektivischer Darstellung

**Tab. 17:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ 

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten/ pm	$a = 1454,0(2)$ $b = 1113,5(2)$ $c = 745,6(1)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	1207,1(3)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse/ g/mol	497,63
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	2,738
Kristallfarbe	hellgelb
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in $2^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich $^\circ$	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3$
$\mu$ (Mo $\text{K}_\alpha$ )/ $\text{mm}^{-1}$	17,107
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-12 \leq k \leq 12$ $-8 \leq l \leq 8$
F(000)	912
Anzahl der gemessenen Reflexe	6439
Unabhängige Reflexe	886
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	652
$R_{\text{int}}$	0,0983
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [23] / X-Shape (Stoe) [24] SHELXS-97 [28] / SHELXL-97 [29]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	886 / 0 / 49
Goodness-of-fit	0,808
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0325$ ; $wR_2 = 0,0746$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0541$ ; $wR_2 = 0,0838$
Restelektronendichte	0,779 / -0,575



**Tab. 18:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Br1	4c	0,21989(8)	1/4	0,89668(16)	0,0491(4)
Br2	4c	0,25913(7)	1/4	0,39111(15)	0,0387(3)
Br3	8d	0,10584(6)	0,01304(7)	0,17762(13)	0,0493(3)
Br4	4c	0,00035(8)	1/4	0,46291(16)	0,0477(4)
Sc	4c	0,11354(13)	1/4	0,182(3)	0,0289(5)
N1	4c	0,9907(6)	1/4	0,9878(11)	0,033(2)
N2	8d	0,1468(5)	0,9977(8)	0,6435(11)	0,058(2)

$$U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

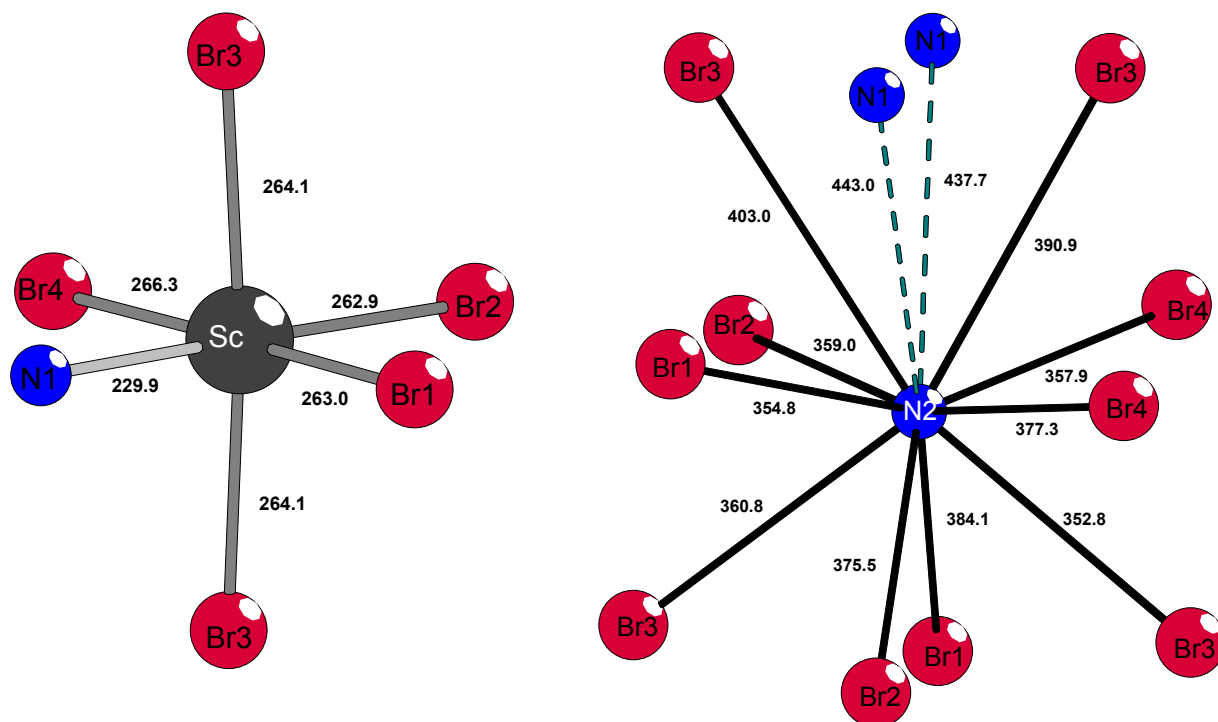
**Tab.19:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	0,0412(7)	0,0710(10)	0,0350(6)	0	0,0071(5)	0
Br2	0,0281(5)	0,0490(8)	0,0391(6)	0	-0,0085(5)	0
Br3	0,0540(6)	0,0272(5)	0,0666(6)	-0,0019(4)	-0,0179(4)	-0,0005(4)
Br4	0,0355(6)	0,0636(9)	0,0442(6)	0	0,0104(5)	0
Sc	0,0252(10)	0,0282(11)	0,0333(11)	0	-0,0017(8)	0
N1	0,024(4)	0,030(5)	0,045(5)	0	-0,006(4)	0
N2	0,054(5)	0,063(6)	0,056(5)	0,012(4)	-0,007(4)	0,002(4)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

**Tab. 20:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ 

Br1-Sc	263,0(2)	N1-Sc-Br1	87,0(2)
Br2-Sc	262,9(2)	N1-Sc-Br2	177,3(2)
Br3-Sc	264,12(9) 2x	N1-Sc-Br3	87,66(5) 2x
Br4-Sc	266,3(2)	N1-Sc-Br4	90,9(2)
Sc-N	229,9(8)	Br1-Sc-Br3	90,85(5) 2x
N2-N1	437,7(3)	Br1-Sc-Br4	177,84(9)
	443,0(1)	Br2-Sc-Br1	90,35(7)
		Br2-Sc-Br3	92,38(5) 2x
		Br2-Sc-Br4	91,80(7)
		Br3-Sc-Br3	174,94(9)
		Br3-Sc-Br4	89,06(5) 2x



**Abb. 30:** Koordinationspolyeder um das Sc-Atom (links) und das Ammoniumion (rechts) in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  (Abstände in pm)

oktaedrisch von fünf Bromid- und einem Ammin-Liganden koordiniert. Die Bindungslängen  $\text{Sc}^{3+}\text{-Br}^-$  liegen zwischen 263 und 266 pm. Diese Abstände entsprechen im Mittel dem für  $\text{Na}_3\text{ScBr}_6$  angegebenen Wert von 264 pm [37]. Der im Vergleich deutlich kürzere  $\text{Sc}^{3+}\text{-NH}_3$ -Abstand von 230 pm bewirkt die Abweichung der  $[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]^{2-}$ -Komplexanionen von der idealen Oktaedersymmetrie (Abb. 31). Die Bindungswinkel im Polyeder betragen daher zwischen  $87^\circ$  und  $92^\circ$ . Aus diesem Grund und bedingt durch die Anordnung der  $[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]^{2-}$ -Oktaeder kommt es zu einer Symmetrierniedrigung von der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typs zur Raumgruppe  $\text{Pnma}$ . Zusammen mit den Bromidionen und den Ammin-Gruppen bilden die Ammoniumionen eine verzerrt kubisch-dichteste Packung, deren Schichten parallel zur (110)-Ebene der orthorhombischen Zelle verlaufen. Die  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen besetzen  $1/8$  der Oktaderlücken, wodurch isolierte  $[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]^{2-}$ -Komplexanionen entstehen. Im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ ist das  $\text{K}^+$ -Ion von jeweils drei Liganden aus vier verschiedenen  $[\text{PtCl}_6]^-$ -Oktaedern umgeben, wodurch sich ein unverzerrter Kuboktaeder ergibt. Das  $\text{NH}_4^+$ -Ion in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  hingegen ist aus elektrostatischen Gründen von der symmetrischen Position der Kaliumionen des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ weggerückt. Dadurch ergibt sich ein deutlich größerer Abstand zu den Ammin-Liganden, so daß die Koordinationszahl der Ammoniumionen treffender als „10 + 2“ zu beschreiben ist (Abb. 30).

#### 4.4 Spektroskopische Untersuchung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$

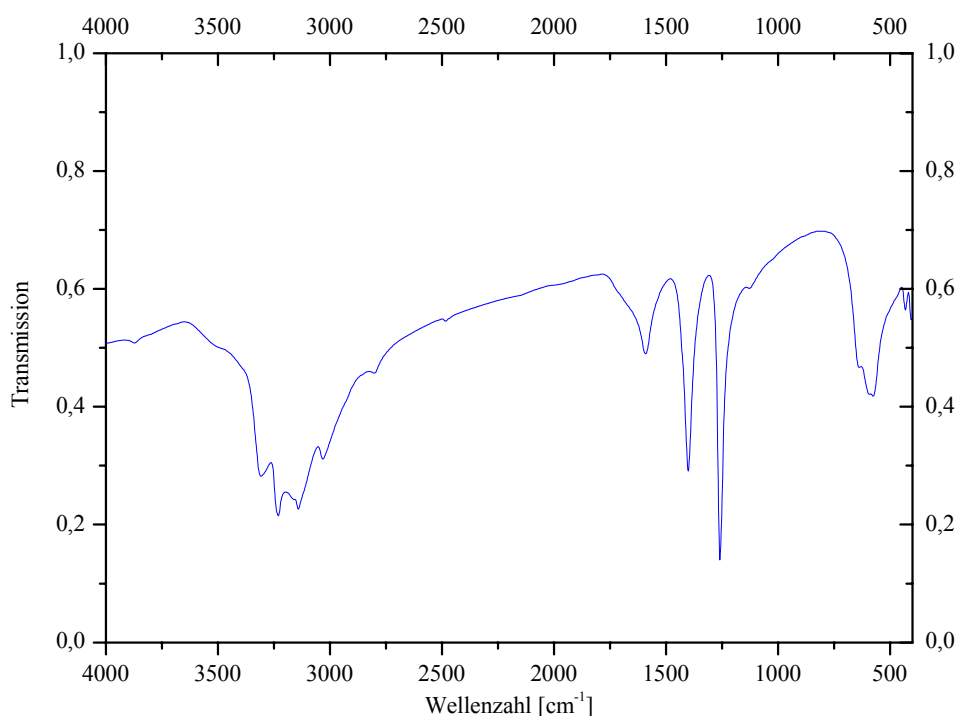
Einige Kristallite von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  wurden mit trockenem Kaliumbromid verrieben, zu einem Preßling verarbeitet, und anschließend ein Spektrum im MIR-Bereich (Abb. 31) aufgenommen. Das Infrarotspektrum eines Ammin-Komplexes läßt sich in einem einfachen Modell als Schwingungsspektrum eines tetraedrischen  $\text{ZXY}_3$ -Moleküls beschreiben, bei dem folgende infrarot-aktiven Normalschwingungen erwartet werden:

- die symmetrische und antisymmetrische  $\text{NH}_3$ -Valenzschwingung
- die symmetrische und entartete  $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingung
- die  $\text{NH}_3$ -Pendelschwingung
- die M-N-Valenzschwingung

Durch Vergleich mit Literaturdaten [50, 51] konnten die erwarteten Schwingungsbanden in guter Übereinstimmung zugeordnet werden.

**Tab. 21:** Zuordnung der beobachteten Schwingungen von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$

Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung	Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
3308,2	weak	$\nu_{\text{sy}}(\text{NH}_3)$	1400,6	weak	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
3230,2	weak	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1260,0	v. weak	$\delta_{\text{sy}}(\text{NH}_3)$
3140,7	weak	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$	637,6	medium	$\rho_{\tau}(\text{NH}_3)$
3031,8	weak	$\nu_1(\text{NH}_4^+)$	574,7	weak	$\nu(\text{Sc-N})$
1590,9	medium	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	431,5	weak	$\nu(\text{Sc-Br})$



**Abb. 31:** MIR-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$

## 5 Synthese und Kristallstruktur von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

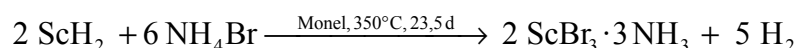
### 5.1 Einleitung

Die von Meyer et al. ausgearbeitete „Ammoniumhalogenidroute“ ist von großer präparativer Bedeutung bei der Darstellung wasserfreier Seltenerd-Trihalogenide, wobei gleichzeitig die Bildung von Oxidhalogeniden vermieden wird [2]. Ammin-Komplexe der Seltenerd-Halogenide waren mit dieser Methode jedoch nicht präparativ zugänglich. Bereits in früherer Zeit wurde berichtet, daß bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit flüssigem Ammoniak, in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Amminkomplexe des Typs  $\text{MX}_3 \cdot n \text{NH}_3$  entstehen [41, 52]. Von Scandiumchlorid und -bromid sind Ammin-Komplexe mit  $n=1-5$  bekannt, für die Chloride konnten sogar einige einkristallin dargestellt werden [41, 43].

Bei der Umsetzung von elementarem Scandium mit Ammoniumhalogeniden nach der Monel-Methode bestand das Problem daß je nach Reaktionsführung (Dauer bzw. Temperatur) ein großer Teil des Scandiums nicht reagierte oder sich direkt das Trihalogenid bildete. Aus diesem Grund wurde versucht, das elementare Scandium durch Hydrierung zu aktivieren, um so die Möglichkeit zu schaffen, neue ternäre Verbindungen darzustellen. Die Synthese von  $\text{ScH}_2$  direkt aus den Elementen ist nicht bzw. nur in schlechter Ausbeute möglich. Daher muß das möglichst in Pulverform vorliegende Scandium zuerst in einer Strömungsapparatur mit Stickstoff bei  $800^\circ\text{C}$  für acht Stunden zu  $\text{ScN}$  umgesetzt werden. Dieses Produkt reagiert dann mit Wasserstoff bei  $1000^\circ\text{C}$  in der gleichen Apparatur und Zeit zu wenig luftempfindlichem, schwarz-blauem  $\text{ScH}_2$ , das nun direkt mit den Ammoniumhalogeniden umgesetzt werden kann. Damit gelang erstmalig die Darstellung von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in einkristalliner Form.

### 5.2 Darstellung von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

Klare, gut erkennbare Kristalle von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  mit nahezu rundem Habitus, wurden bei der Umsetzung von  $\text{ScH}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1 : 6 in einer mit Kieselglas ummantelten Monelampulle bei  $350^\circ\text{C}$  während einer Reaktionsdauer von 23,5 Tagen erhalten.



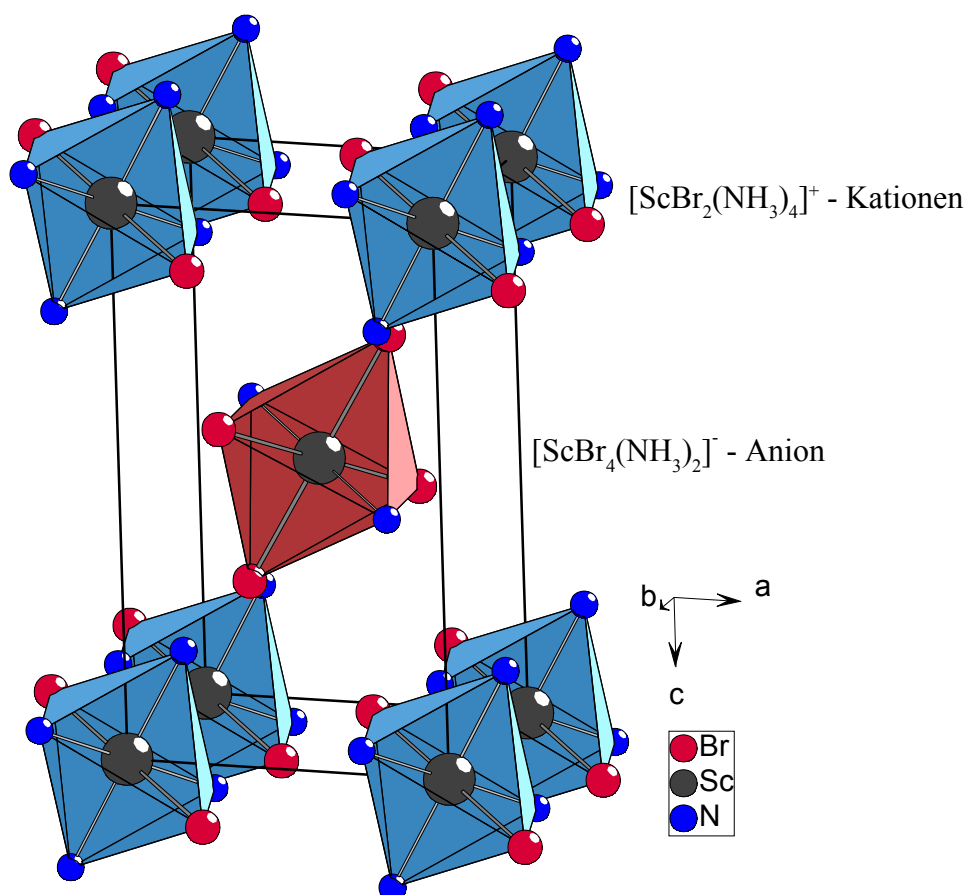
Im Pulverdiffraktogramm ließ sich allerdings, bedingt durch den großen Überschuß, nur Ammoniumbromid nachweisen, so daß über die Produktverteilung keine Aussage gemacht werden kann. Einige Kristalle von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  wurden unter dem Polarisationsmikroskop isoliert, in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin untersucht. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz erstellt.

**Tab. 22:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

<b>Verhältnis:</b>	ScH <sub>2</sub> / NH <sub>4</sub> Br	1 : 6
<b>Einwaage:</b>	NH <sub>4</sub> Br	489,6 mg $\equiv$ 5 mmol
	ScH <sub>2</sub>	39,1 mg $\equiv$ 0,83 mmol
Reaktionstemperatur:	350°C	
Reaktionszeit:	23,5 d	
Aufheizrate:	5°C/h	
Abkühlrate:	2°C/h	
Ampullenmaterial:	Monel	

### 5.3 Kristallstruktur von ScBr<sub>3</sub> · 3 NH<sub>3</sub>

ScBr<sub>3</sub> · 3 NH<sub>3</sub> kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) und ist isotyp zur Kristallstruktur von AlCl<sub>3</sub> · 3 NH<sub>3</sub> [53, 54]. Die Verbindung kann gemäß  $[\text{ScBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{ScBr}_4(\text{NH}_3)_2]^-$  als Salz formuliert werden. Das Kation ist ein elongiertes, das Anion ein gestauchtes Oktaeder, die gemeinsam das Motiv einer verzerrt kubisch-dichtesten Packung bilden. Das Sc<sup>3+</sup>-Ion im Anion ist quadra-

**Abb. 32:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von ScBr<sub>3</sub> · 3NH<sub>3</sub>

**Tab. 23:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ 

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten/ pm,°	$a = 613,2(2)$	$\alpha = 85,92(4)$
	$b = 710,0(2)$	$\beta = 86,53(4)$
	$c = 1021,0(4)$	$\gamma = 85,33(4)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	441,3(3)	
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$	
Molmasse/ g/mol	335,81	
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	2,527	
Kristallfarbe	farblos	
Meßgerät	IPDS (Stoe)	
Strahlung	$\text{Mo-K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator)	
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten	
Meßtemperatur/ K	293(2)	
Meßbereich/ °	$5,76 \leq 2\Theta \leq 46$	
$\mu (\text{MoK}_\alpha)/ \text{mm}^{-1}$	14,043	
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$	
	$-7 \leq k \leq 7$	
	$-11 \leq l \leq 11$	
$F(000)$	312	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2243	
Unabhängige Reflexe	1081	
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	441	
$R_{\text{int}}$	0,1118	
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [28] / X-Shape (Stoe) [29] SHELXS-97 [23] / SHELXL-97 [24]	
Streufaktoren	International Tables [36]	
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	1081 / 0 / 68	
Goodness-of-fit	0,878	
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0602$ ; $wR_2 = 0,1197$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1430$ ; $wR_2 = 0,1317$	
Restelektronendichte	1,444 / -0,947	

**Tab. 24:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für  $ScBr_3 \cdot 3 NH_3$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sc1	1h	1/2	1/2	1/2	0,028(2)
Sc2	1a	0	0	0	0,027(2)
Br1	2i	0,2730(6)	04990(6)	0,7299(4)	0,0403(11)
Br2	2i	0,2811(5)	0,2074(5)	0,0868(4)	0,0384(11)
Br3	2i	0,2661(5)	0,8108(4)	0,4197(4)	0,0422(12)
N1	2i	0,251(3)	0,323(4)	0,419(3)	0,036(7)
N2	2i	0,199(4)	0,728(4)	0,076(3)	0,044(8)
N3	2i	0,185(3)	0,001(3)	0,799(3)	0,035(7)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tab. 25:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für  $ScBr_3 \cdot 3 NH_3$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sc1	0,020(3)	0,034(5)	0,031(6)	0,000(4)	-0,003(3)	-0,005(3)
Sc2	0,025(4)	0,031(5)	0,026(6)	-0,005(4)	-0,002(3)	-0,004(3)
Br1	0,033(2)	0,048(2)	0,040(3)	-0,010(2)	0,007(2)	-0,0066(15)
Br2	0,028(2)	0,044(2)	0,045(3)	-0,008(2)	-0,006(2)	-0,0074(16)
Br3	0,031(2)	0,036(2)	0,059(3)	0,001(2)	-0,008(2)	0,0035(15)
N1	0,01(1)	0,04(2)	0,06(2)	0,01(1)	-0,01(1)	-0,013(11)
N2	0,03(1)	0,05(2)	0,06(2)	0,01(2)	0,02(1)	-0,002(13)
N3	0,02(1)	0,04(1)	0,05(2)	-0,02(1)	0,01(1)	-0,001(11)

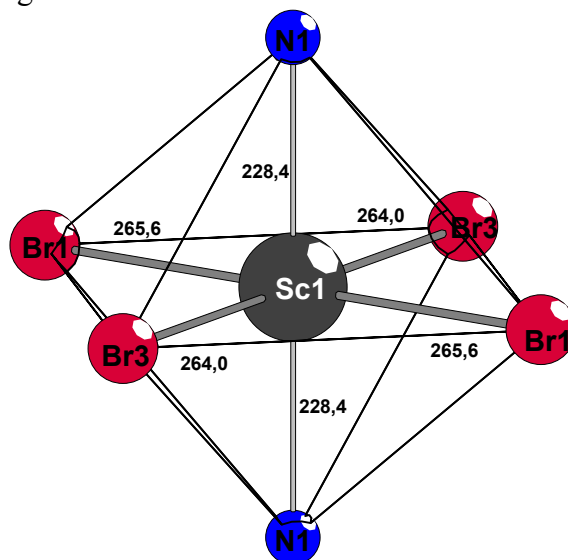
$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]$$

**Tab. 26:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $ScBr_3 \cdot 3 NH_3$ 

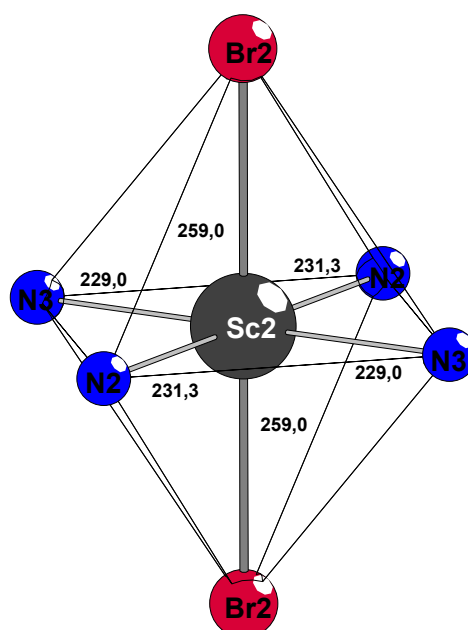
Sc1-Br1	265,6(4) 2x	Br1-Sc1-Br1	180,0	Br2-Sc2-Br2	180,0
Sc1-Br3	264,0(4) 2x	Br3-Sc1-Br3	180(1)	N2-Sc2-N2	180,0(14)
Sc2-Br2	259,0(3) 2x	Br3-Sc1-Br1	90,3(1)	N3-Sc2-N3	180,0
Sc1-N1	228,4(2) 2x	Br3-Sc1-Br1	89,7(1)	N3-Sc2-N2	87,6(9)2x
Sc2-N2	231,3(3) 2x	N1-Sc1-N1	180(1)	N3-Sc2-N2	92,4(9)2x
Sc2-N3	229,0(3) 2x	N1-Sc1-Br1	90,1(7)	N3-Sc2-Br2	89,1(5)2x
		N1-Sc1-Br1	89,9(7)	N3-Sc2-Br2	90,9(5)2x
		N1-Sc1-Br3	90,5(7)2x	N2-Sc2-Br2	90,7(6)2x
		N1-Sc1-Br3	89,5(7)2x	N2-Sc2-Br2	89,3(6)2x

tisch-planar von vier Bromatomen umgeben, während die Spitze und der Fuß des Oktaeders von  $\text{NH}_3$ -Molekülen gebildet werden. Bedingt durch die Tatsache, daß die Bindungslängen von Sc-N kleiner sind als die von Sc-Br, kommt es zu einer Stauchung des Oktaeders (Abb. 33). Bei dem Kation sind die Verhältnisse hingegen genau umgekehrt (Abb. 34).

Die Struktur läßt sich auch als inverser  $\text{BiI}_3$ -Typ beschreiben, wobei  $\text{Br}^-$  und  $\text{NH}_3$  zusammen das Motiv einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung zeigen, bei der jede zweite Oktaederschicht zu 1/3 mit Scandium besetzt ist. Die Schichten verlaufen parallel zu (011) woraus sich die Stapelrichtung  $[021]$  ergibt. Abb. 35 zeigt die Schichtstruktur in Richtung  $[100]$ . Das Verhältnis der Ionenradien von  $\text{Sc}^{3+}$  und  $\text{Br}^-$  ist, verglichen mit jenen von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$ , nahezu identisch, wodurch sich die Isotypie der Kristallstruktur zu  $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  erklären läßt. Somit ist die Existenz der Verbindung  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  ein weiterer Beweis für das ähnliche Verhalten von Scandium und Aluminium gegenüber Ammoniumhalogeniden.

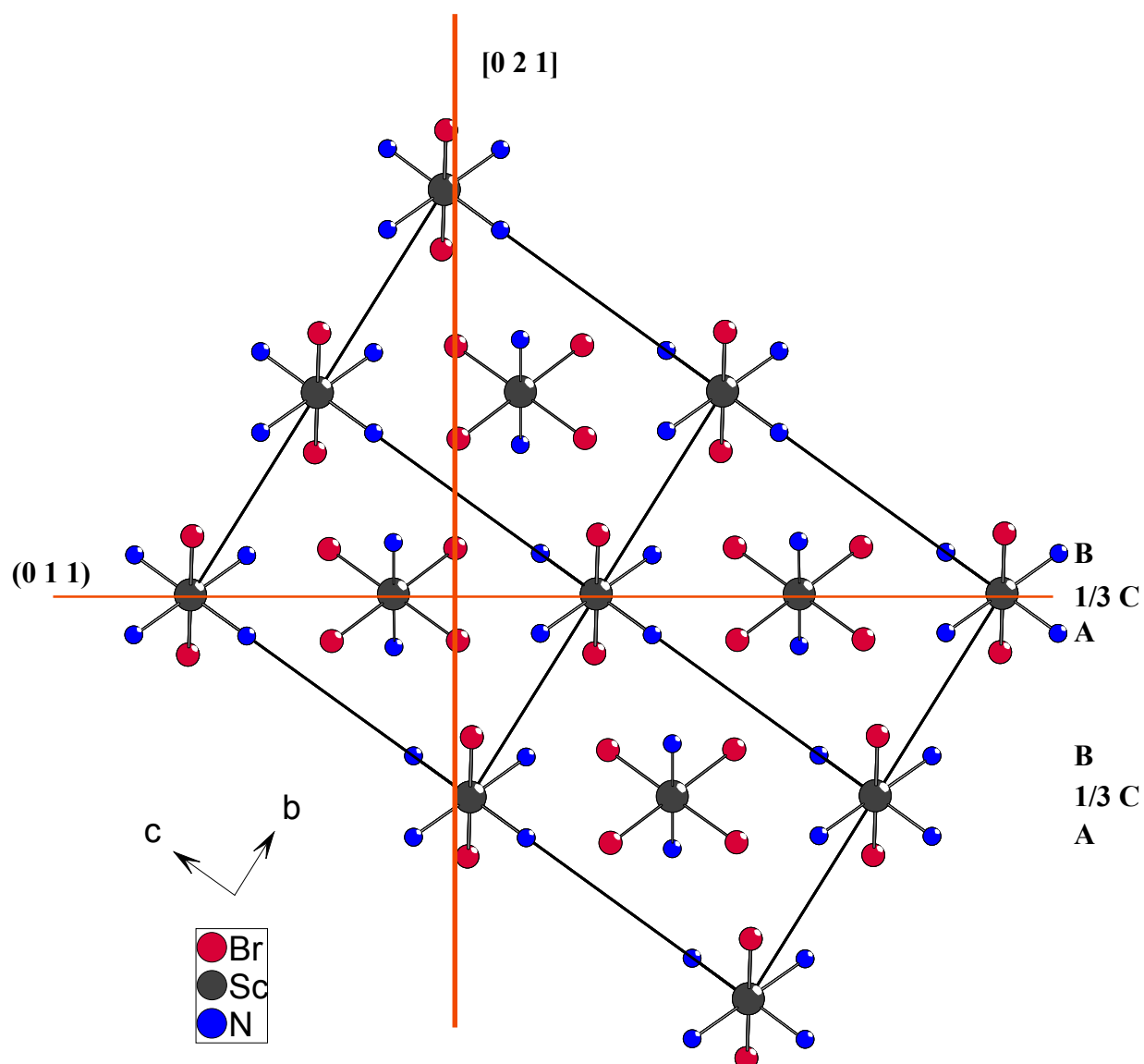


**Abb. 33:** Anion  $[\text{ScBr}_4(\text{NH}_3)_2]^-$  in der Kristallstruktur von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$



**Abb. 34:** Kation  $[\text{ScBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  in der Kristallstruktur von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  (alle Abstände in pm)





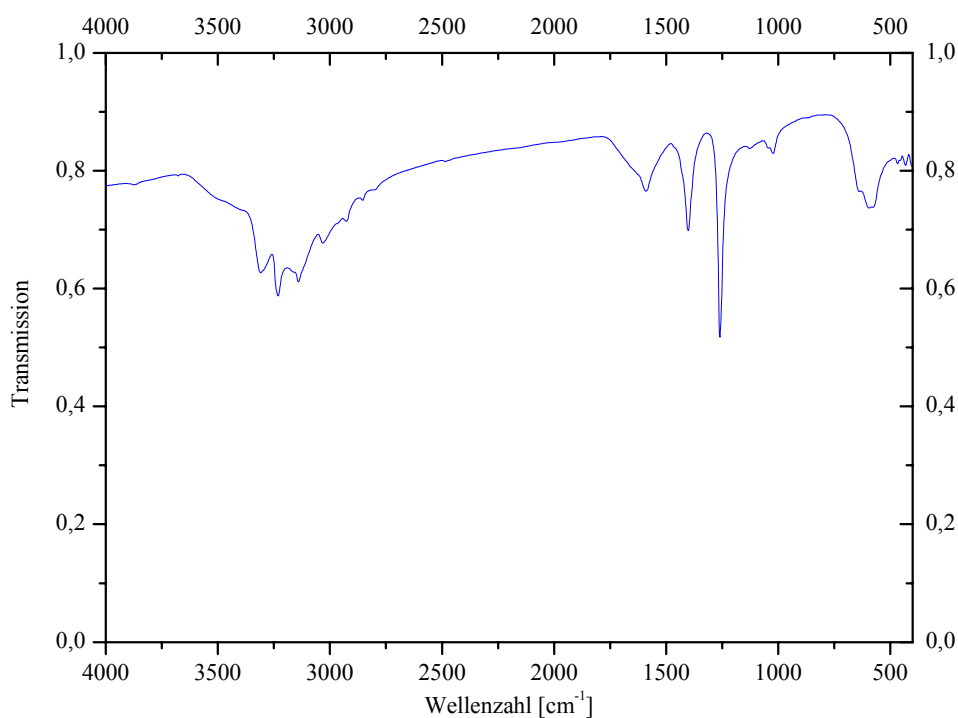
**Abb. 35:** Darstellung der Schichtstruktur von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

## 5.4 Spektroskopische Untersuchung von $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

Einige Kristalle von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  wurden mit trockenem Kaliumbromid verrieben, zu Preßlingen verarbeitet und schwingungsspektroskopisch im MIR-Bereich untersucht (Abb. 36). Im Vergleich zu  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$  stellt man erwartungsgemäß ein nahezu identisches Spektrum fest, wobei ebenso durch Vergleich mit Literaturdaten [50, 51] die erwarteten Schwingungsbanden in guter Übereinstimmung zugeordnet werden können.

**Tab. 27:** Zuordnung der beobachteten Schwingungen von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

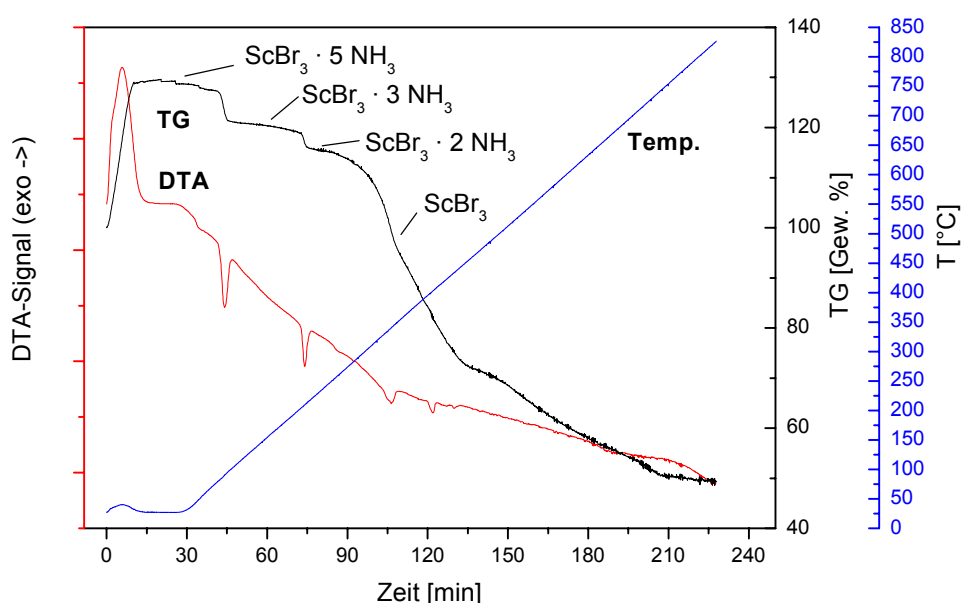
Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung	Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Zuordnung
3309,0	weak	$\nu_{\text{sy}}(\text{NH}_3)$	1400,9	weak	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
3230,4	weak	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1260,0	v. weak	$\delta_{\text{sy}}(\text{NH}_3)$
3140,5	weak	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$	638,1	medium	$\rho_{\tau}(\text{NH}_3)$
3031,5	weak	$\nu_1(\text{NH}_4^+)$	575,6	weak	$\nu(\text{Sc-N})$
1589,0	medium	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	431,2	weak	$\nu(\text{Sc-Br})$



**Abb. 36:** MIR-Spektrum von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

## 5.5 Thermoanalytische Untersuchung von $\text{ScBr}_3$ unter Ammoniakatmosphäre

Um weitere Erkenntnisse über das System  $\text{Sc} / \text{NH}_4\text{Br}$  zu erlangen, wurde feingepulvertes  $\text{ScBr}_3$  thermoanalytisch in Ammoniakatmosphäre untersucht. Sofort bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung registriert man ein exothermes Signal in der DTA-Kurve und gleichzeitig einen Massenzuwachs von 29,4%, der der Aufnahme von fünf Mol  $\text{NH}_3$  entspricht. Dieses Pentaammoniakat  $\text{ScBr}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$  ist bis 98 °C stabil und geht dann, unter Verlust von zwei Molen Ammoniak in das Triammoniakat,  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ , über. Bei 226°C spaltet dieses ein weiteres Mol  $\text{NH}_3$  ab und geht schließlich bei 345°C in Scandiumtribromid über. Der weitere, zu beobachtende Massenverlust kann nicht zugeordnet werden. Betrachtet man die hier ermittelte Stabilität von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , die bei maximal 230°C liegt und vergleicht dies mit der deutlich höheren Reaktionstemperatur von 350°C bei der Darstellung in einkristalliner Form, so sind folgende Erklärungen möglich: In den Ampullen herrscht in Abhängigkeit von der Temperatur während der Reaktion ein hoher Ammoniakpartialdruck, wie M. Roos und D. Göbbels in früheren Arbeiten ermitteln konnten [48, 49]. Während bei den thermoanalytischen Untersuchungen lediglich ein Ammoniakpartialdruck von maximal 1 bar vorherrscht, kann in den Metallampullen von einem Druck zwischen 125 und 150 bar ausgegangen werden, der entscheidend für die Produktbildung bzw. die Stabilität der gebildeten Verbindungen ist. Denkbar wäre aber auch die Bildung von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  erst unterhalb von 230°C, wo der Partialdruck von Ammoniak immer noch bei 100 bar liegt. Zur Klärung dieses Phänomens könnte in diesem Fall eine in-situ-Pulverdiffraktometermessung unter Autoklavenbedingungen beitragen, was aber im Moment weit jenseits des technisch Möglichen liegt. Eine Messung in der Bühler-Kammer unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre ( $p = 1 \text{ bar}$ ) brachte keine neuen Erkenntnisse. So konnten, wie auch schon für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  beobachtet, die bei der DTA-Messung gefundenen Phasen nicht bestätigt werden.



**Abb. 37:** DTA/ TG-Diagramm der thermoanalytischen Untersuchung von  $\text{ScBr}_3$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

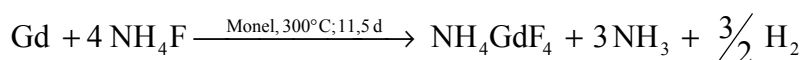
## 6 Synthese und Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

### 6.1 Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{MF}_4$  wurden schon früh von verschiedenen Autoren für  $\text{M} = \text{La-Dy}$  und  $\text{Sc}$  erwähnt [55-58]. Lange Zeit herrschte Unklarheit darüber, welche Kristallstruktur diesen Verbindungen zuzuschreiben ist. C. Plitzko gelang mit der Darstellung von  $\text{NH}_4\text{DyF}_4$  in einkristalliner Form und deren Charakterisierung, sowie der Darstellung weiterer Verbindungen des Typs  $\text{NH}_4\text{MF}_4$  in Pulverform und deren Indizierung, eine erste Systematik [10, 59]. So existiert für die Seltenen Erden von Cer bis Dysprosium eine orthorhombische Tieftemperaturmodifikation, die bei den Elementen Cer bis Neodym bei  $200^\circ\text{C}$  in eine Hochtemperaturphase gleicher Metrik übergeht. Für Europium, Gadolinium und Terbium findet man hingegen bei  $350^\circ\text{C}$  eine tetragonale Hochtemperaturmodifikation, während Dysprosium bei höheren Temperaturen keine weitere Phase mehr bildet. Die Darstellung dieser Verbindungen gelang C. Plitzko durch Umsetzung der SE-Metallpulver mit  $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ . In der vorliegenden Arbeit wurde unter Variation der Synthese mittels Umsetzung von Gadoliniumpulver mit  $\text{NH}_4\text{F}$  die zu  $\text{NH}_4\text{DyF}_4$  analoge Tieftemperaturmodifikation von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  als ein weiterer Vertreter dieser Substanzklasse in einkristalliner Form dargestellt und die Kristallstruktur erneut bestimmt. Die Verbindung ist im Prinzip isotyp zu jener des Dysprosiums. Es konnte aber gezeigt werden, daß  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  nicht orthorhombisch mit der Raumgruppe  $\text{Pbcm}$  kristallisiert, sondern monoklin mit der Raumgruppe  $\text{P } 2_1/\text{c}$ . Bedingt durch eine Zwillingsbildung wird hier eine höhersymmetrische Raumgruppe vorgetäuscht.

### 6.2 Darstellung von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

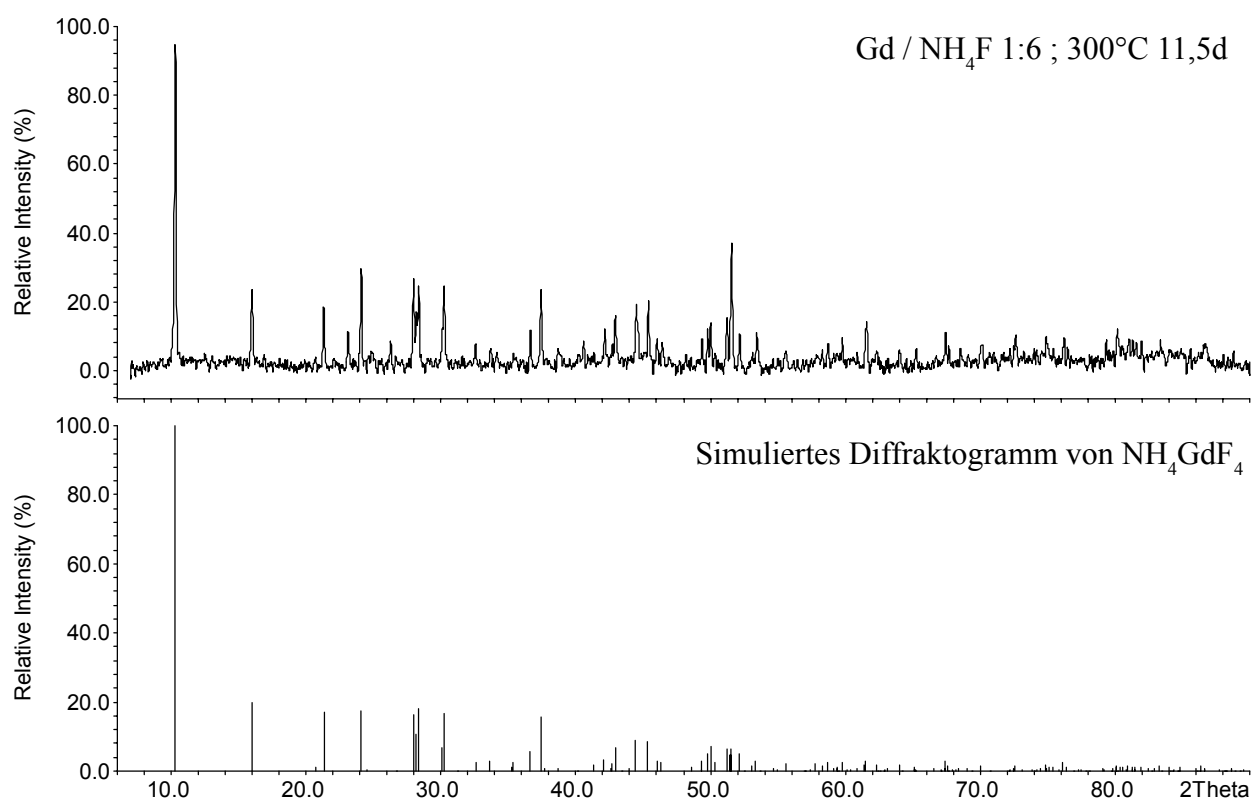
Bei der Umsetzung von Gadoliniumpulver mit  $\text{NH}_4\text{F}$  im Verhältnis 1:6 wurde nicht wie erwartet  $(\text{NH}_4)_3\text{GdF}_6$  erhalten, sondern Kristalle von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  mit keilförmigem Habitus, sowie eine weitere Phase, die bis jetzt nicht zugeordnet werden konnte. Die Reaktionsdauer betrug 11,5 Tage bei  $300^\circ\text{C}$  in einer Monelampulle, die zum Schutz vor Korrosion während der Reaktion in Kieselglas eingeschmolzen wurde.



Einige Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Auf dem IPDS wurde dann von einem Kristall ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt.

**Tab. 28:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

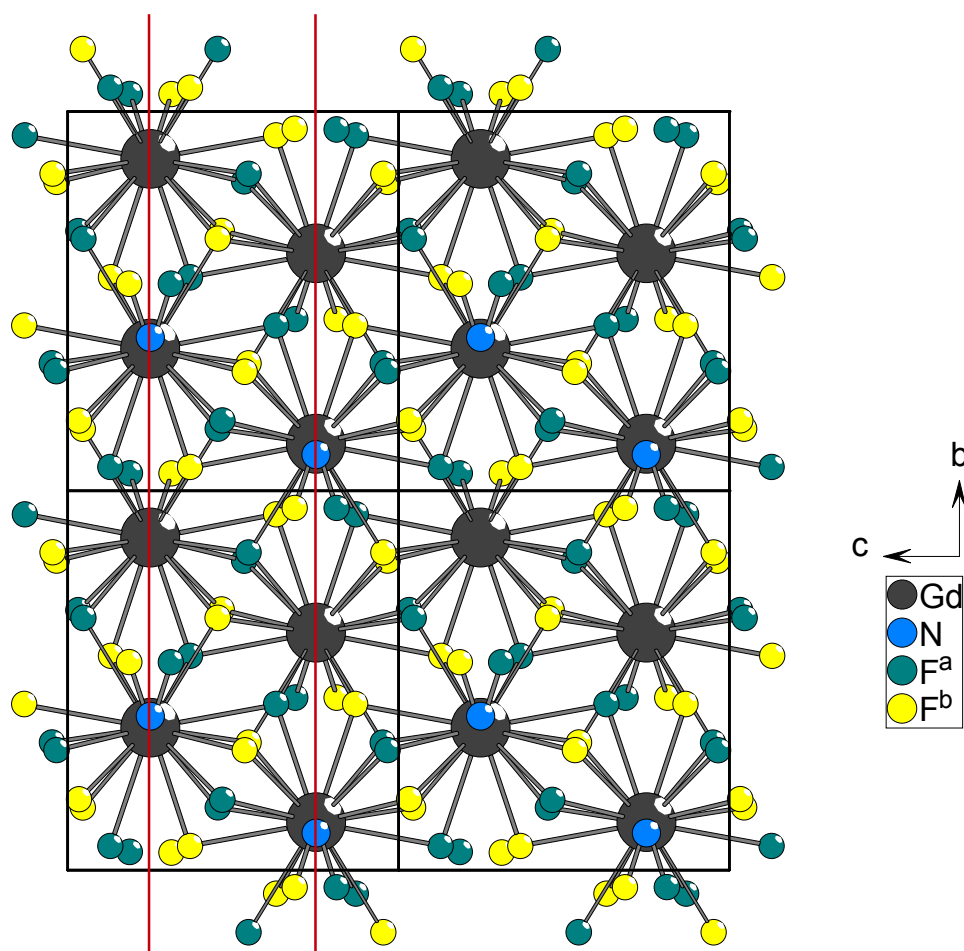
<b>Verhältnis:</b>	Gd / NH <sub>4</sub> F	1 : 6
<b>Einwaage:</b>	NH <sub>4</sub> F	250 mg $\equiv$ 6,75 mmol
	Gd	176,9 mg $\equiv$ 1,125 mmol
Reaktionstemperatur:	300°C	
Reaktionszeit:	11,5 d	
Aufheizrate:	2°C/h	
Abkühlrate:	2°C/h	
Ampullenmaterial:	Monel	



**Abb. 38:** Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von Gd mit NH<sub>4</sub>F in einer Monelampulle (oben); simuliertes Diffraktogramm von NH<sub>4</sub>GdF<sub>4</sub> aus Einkristalldaten (unten). (Peakliste im Anhang)

### 6.3 Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

1996 gelang es C. Plitzko erstmals die Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{DyF}_4$  an einem Einkristall aufzuklären [10, 59]. Mit Hilfe dieser Daten war es dann möglich, auch  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  durch Indizierung von Pulverdiffraktogrammen zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  an einem Einkristall neu bestimmt.  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe  $P2_1/c$  und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das ursprünglich gefundene orthorhombische Kristallsystem (Raumgruppe  $Pbcm$ ) für diese Verbindung konnte nicht aufrecht erhalten werden. Der Grund dafür ist in einer Zwillingsbildung zu suchen, die eine höhere Symmetrie vortäuscht. In der Raumgruppe  $Pbcm$  erhielt man vier verschiedene Fluorlagen, die jeweils nur zur Hälfte besetzt sind.  $\text{Gd}^{3+}$  ist von jeweils neun F-Ionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prisma umgeben (Abb. 40). Bedingt durch die statistische Besetzung erhält man somit 2 „Sets“ von  $[\text{GdF}_9]$ -Polyedern, deren Lagen sich um ein ausgewähltes  $\text{Gd}^{3+}$  jeweils gemäß  $(x, y, z) \rightarrow (x, y, 0,5-z)$  ineinander überführen lassen. Eine direkte Trennung der Individuen ist in dieser Kristall-



**Abb. 39:** Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  den mit beiden „Sets“ von  $[\text{GdF}_9]$ -Polyedern (grün, gelb); die Zwillingspiegelebene ist rot eingezeichnet und verläuft parallel zur Ebene (001), senkrecht auf c in Höhe  $1/4$ .

**Tab. 29:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)\text{GdF}_4$ 

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ $\text{pm},^\circ$	$a = 858,54(12)$ $b = 724,86(10)$ $\beta = 90,0$ $c = 632,44(7)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	393,58(9)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse/ $\text{g/mol}$	251,29
Röntgenographische Dichte/ $\text{g/cm}^3$	4,241
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	$\text{Mo-K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in $2^\circ$ -Schritten
Meßtemperatur/ K	298(2)
Meßbereich/ $^\circ$	$7,36 \leq 2\Theta \leq 59,92$
$\mu$ ( $\text{MoK}_\alpha$ )/ $\text{mm}^{-1}$	16,05
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 10$ $-8 \leq l \leq 8$
$F(000)$	444
Anzahl der gemessenen Reflexe	8879
Unabhängige Reflexe	1146
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	969
$R_{\text{int}}$	0,0824
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [23] / X-Shape (Stoe) [24] SHELXS-97 [28] / SHELXL-97 [29]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	1146 / 0 / 90
Goodness-of-fit	1,095
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0224$ ; $wR_2 = 0,0397$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0311$ ; $wR_2 = 0,0427$
Restelektronendichte	1,463 / -1,185

**Tab. 30:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für (NH<sub>4</sub>)GdF<sub>4</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$	k
Gd	4e	0,102495(14)	0,12503(2)	0,25	0,00777(9)	1
N	4e	0,6119(4)	0,0963(5)	0,25	0,0211(7)	1
F1a	4e	0,9036(5)	0,9378(6)	0,1301(7)	0,0120(7)	0,5
F1b	4e	0,9038(5)	0,9380(6)	0,3705(7)	0,0114(7)	0,5
F2a	4e	0,9365(5)	0,1637(5)	0,5468(7)	0,0123(8)	0,5
F2b	4e	0,9364(5)	0,1637(5)	0,9539(7)	0,0129(8)	0,5
F3a	4e	0,2619(5)	0,1848(6)	0,5334(7)	0,0127(8)	0,5
F3b	4e	0,2625(5)	0,1853(6)	0,9664(7)	0,0129(8)	0,5
F4a	4e	0,3165(5)	0,9539(7)	0,1859(10)	0,0170(9)	0,5
F4b	4e	0,3160(5)	0,9541(6)	0,3121(10)	0,0155(8)	0,5

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

(k = Besetzungsfaktor)

**Tab. 31:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für (NH<sub>4</sub>)GdF<sub>4</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	0,00848(11)	0,00774(11)	0,00710(10)	0,00000(6)	-0,00015(5)	-0,00017(5)
N	0,0149(15)	0,0157(16)	0,033(2)	0,0018(12)	-0,0008(14)	-0,0001(10)
F1a	0,0137(17)	0,0128(18)	0,0093(18)	0,0000(15)	-0,0007(14)	0,0000(15)
F1b	0,0141(18)	0,0110(18)	0,0091(18)	0,0001(15)	-0,0002(14)	-0,0021(15)
F2a	0,0128(18)	0,012(2)	0,0126(19)	0,0005(15)	0,0010(15)	-0,0022(14)
F2b	0,0139(18)	0,011(2)	0,0142(19)	0,0014(15)	-0,0025(15)	-0,0006(14)
F3a	0,0130(18)	0,012(2)	0,0126(19)	0,0006(16)	-0,0013(15)	0,0018(15)
F3b	0,0110(17)	0,016(2)	0,0121(19)	0,0024(17)	0,0002(15)	0,0026(16)
F4a	0,019(2)	0,017(2)	0,016(3)	-0,001(2)	0,0007(18)	0,0035(17)
F4b	0,0126(19)	0,012(2)	0,022(3)	0,001(2)	-0,0016(18)	0,0033(15)

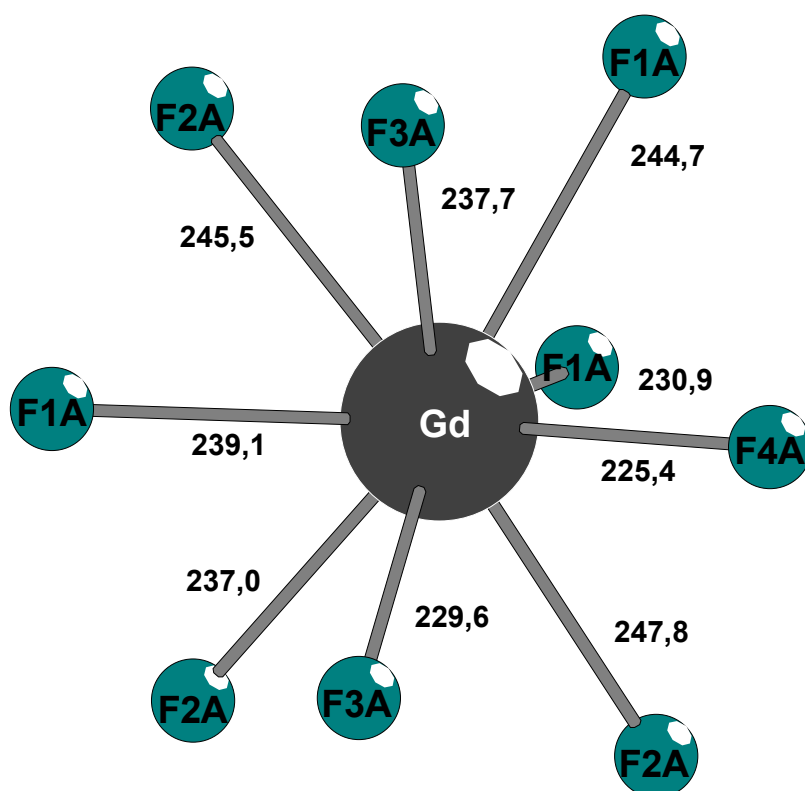
$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$



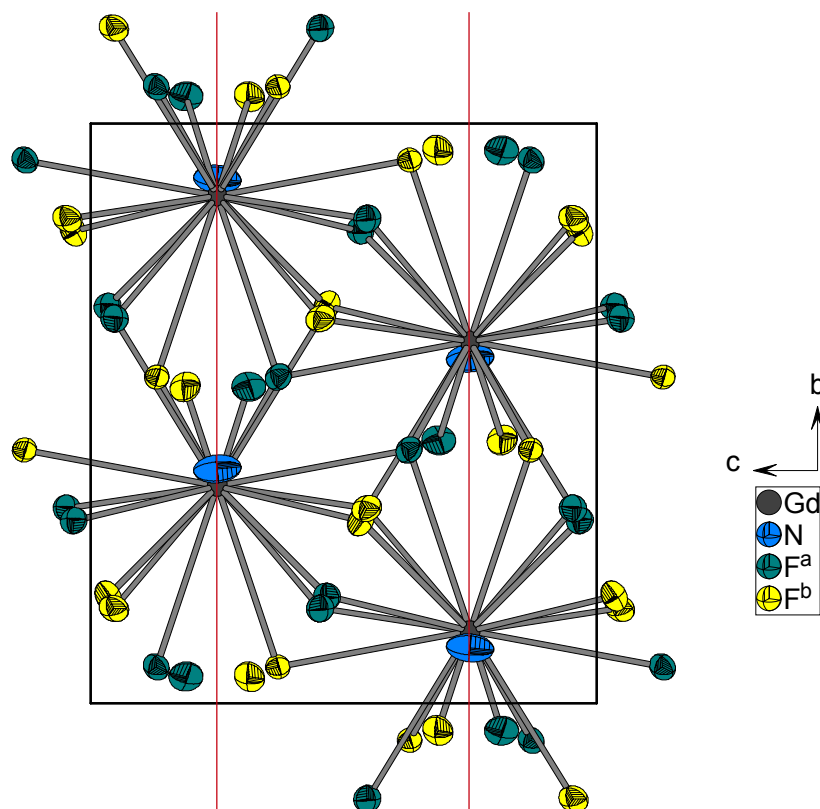
**Tab. 32:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $(\text{NH}_4)\text{GdF}_4$ 

Gd1-F1a	230,9(4)	F4A-Gd1-F3A	76,0(2)	F4B-Gd1-F3B	75,8(2)
	239,1(5)	F4A-Gd1-F1A	102,8(2)	F4B-Gd1-F1B	102,8(2)
	244,7(5)	F3A-Gd1-F1A	143,9(2)	F3B-Gd1-F1B	144,1(2)
Gd1-F1b	230,8(4)	F4A-Gd1-F2A	134,2(2)	F4B-Gd1-F2B	133,9(2)
	239,3(4)	F3A-Gd1-F2A	73,6(2)	F3B-Gd1-F2B	73,8(2)
	244,4(5)	F1A-Gd1-F2A	83,4(2)	F1B-Gd1-F2B	83,4(2)
Gd1-F2a	237,4(4)	F4A-Gd1-F3A	75,3(2)	F4B-Gd1-F3B	75,3(2)
	245,5(4)	F3A-Gd1-F3A	89,8(1)	F3B-Gd1-F3B	89,7(1)
	247,8(4)	F1A-Gd1-F3A	125,3(2)	F1B-Gd1-F3B	125,2(2)
Gd1-F2b	237,0(5)	F2A-Gd1-F3A	137,1(2)	F2B-Gd1-F3B	137,2(2)
	245,8(4)	F4A-Gd1-F1A	126,6(2)	F4B-Gd1-F1B	126,6(2)
	248,1(4)	F3A-Gd1-F1A	65,6(2)	F3B-Gd1-F1B	65,5(2)
Gd1-F3a	229,6(5)	F1A-Gd1-F1A	130,2(1)	F1B-Gd1-F1B	130,2(1)
	237,7(4)	F2A-Gd1-F1A	67,9(2)	F2B-Gd1-F1B	67,8(2)
Gd1-F3b	230,1(4)	F3A-Gd1-F1A	69,2(2)	F3B-Gd1-F1B	69,4(2)
	237,7(4)				
Gd1-F4a	225,4(5)				
Gd1-F4b	224,7(4)				
F-F	254(2)-469(4)				
Gd-N	433,1(1)				
N-F	252,7(2)-369,4(1)				

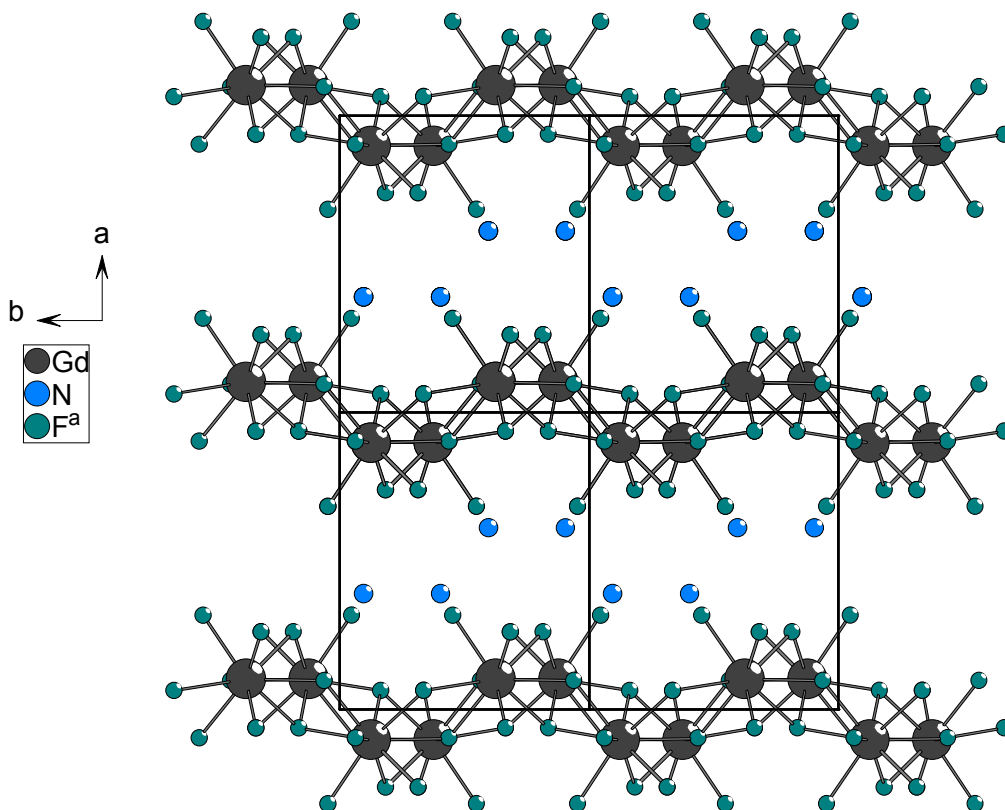
strukturlösung aber nicht möglich. Baut man jedoch unter Beachtung dieses Zwillingsgesetzes die Symmetrie ab, durch Reduktion um eine Spiegelebene die parallel zur a-b-Ebene und senkrecht auf c in Höhe 1/4 durch die Gadolinium- und Stickstoffatome geht, so gelang man zur Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die statistische Besetzung der Fluorlagen bleibt zwar bestehen, doch gelingt hier eine Trennung der Individuen. Man erhält somit acht Fluorlagen, wobei jeweils vier davon eine Einheit und damit ein  $[\text{GdF}_9]$ -Polyeder bilden. Betrachtet man die Temperaturfaktoren für das Stickstoffatom, so fällt  $U_{33}$  mit 0,033(2) im Vergleich zu den anderen besonders hoch aus. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß Gadolinium und Stickstoff rein zufällig auf der Zwillingsspiegelebene liegen, da der resultierende Schwingungsellipsoid parallel zur c-Achse und senkrecht zur Spiegelebene verläuft (Abb. 41). Sowohl Gd als auf N lagen in früher durchgeführten SHELX-Rechnungen im Rahmen der Standardabweichung praktisch bei (x, y, 0,25); daher wurden sie auf diesen Positionen festgehalten. Programmtechnisch bedingt ist eine weitere Lösung dieses Zwillingsproblem leider nicht möglich, da die zur Verfügung stehenden SHELX -Programme eine Zwillingsmatrix dieser Art bis jetzt nicht verarbeiten können. Die  $[\text{GdF}_9]$ -Polyeder selbst sind gemäß  $[\text{GdF}_{1_{3/3}}\text{F}_{2_{3/3}}\text{F}_{3_{2/2}}\text{F}_{4_{1/1}}]^- = [\text{GdF}_4]^-$  über gemeinsame Flächen und Kanten zu gewellten Schichten verknüpft, die parallel (100) angeordnet sind (Abb. 42, 43). Die  $[\text{GdF}_4]^-$ -Schichten sind entlang  $[1\ 0\ 0]$  gestapelt und werden durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen verknüpft. Die Koordination des N-Atom ist in Abbildung 44 wiedergegeben.



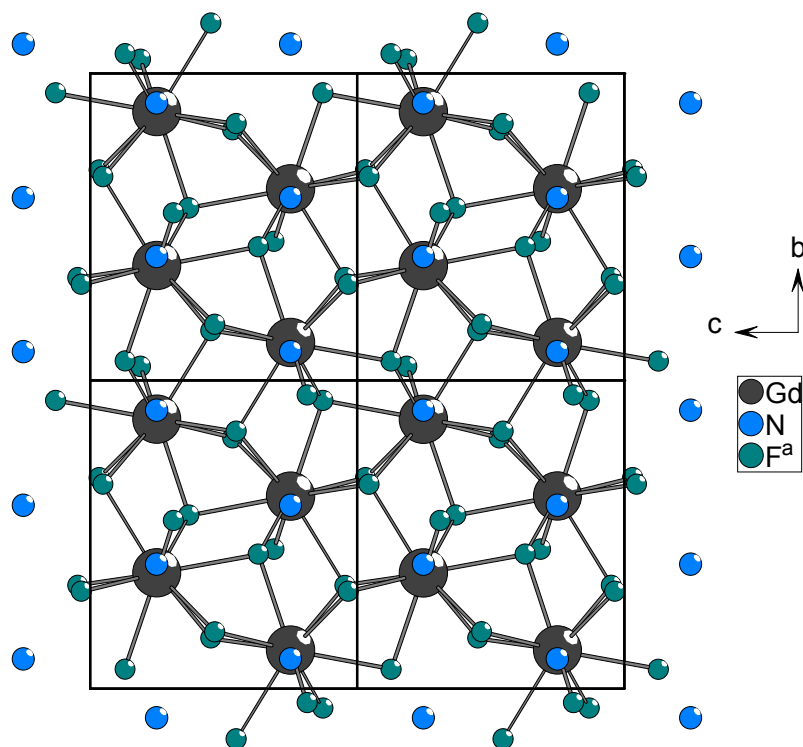
**Abb. 40:** Darstellung der  $[\text{GdF}_9]$ -Polyeder in  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ .  $\text{Gd}^{3+}$  ist von  $\text{F}^-$  in Form eines dreifach überkappten Prismas umgeben. (Abstände in pm).



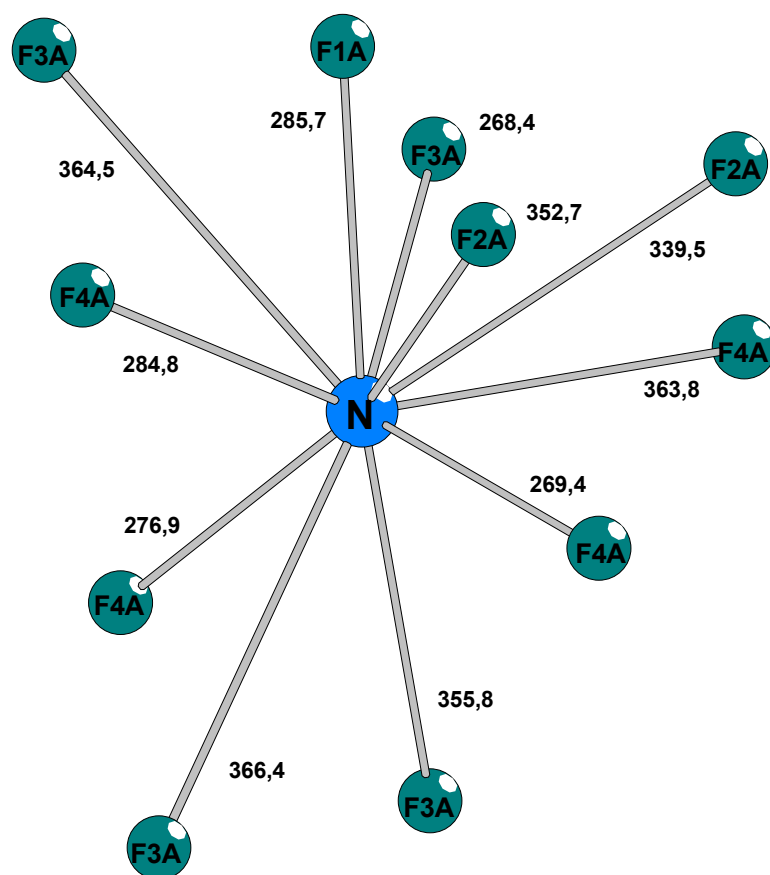
**Abb. 41:** Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  mit eingezeichneten Schwingungsellipsoiden für beide Individuen und Darstellung der Zwillingspiegelebene (rot).



**Abb. 42:** Darstellung der Schichtstruktur von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ ; die  $[\text{GdF}_4]^-$ -Schichten sind längs  $[100]$  gestapelt.



**Abb. 43:** Projektion der  $[\text{GdF}_4]$ -Schicht in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  auf (100)

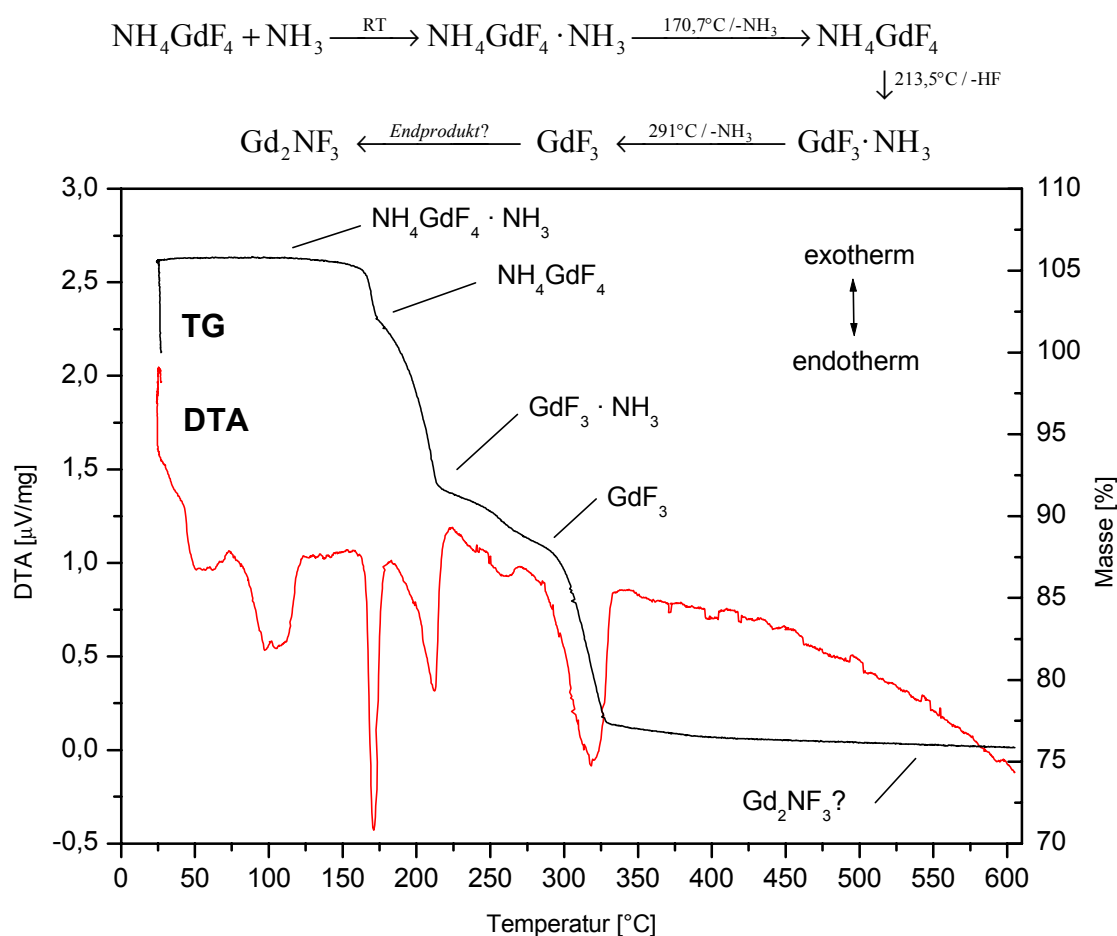


**Abb. 44:** Koordinationssphäre um N in  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  (Abstände in pm)

## 6.4 Thermisches Verhalten von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

### 6.4.1 DTA/TG-Untersuchungen von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ unter $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

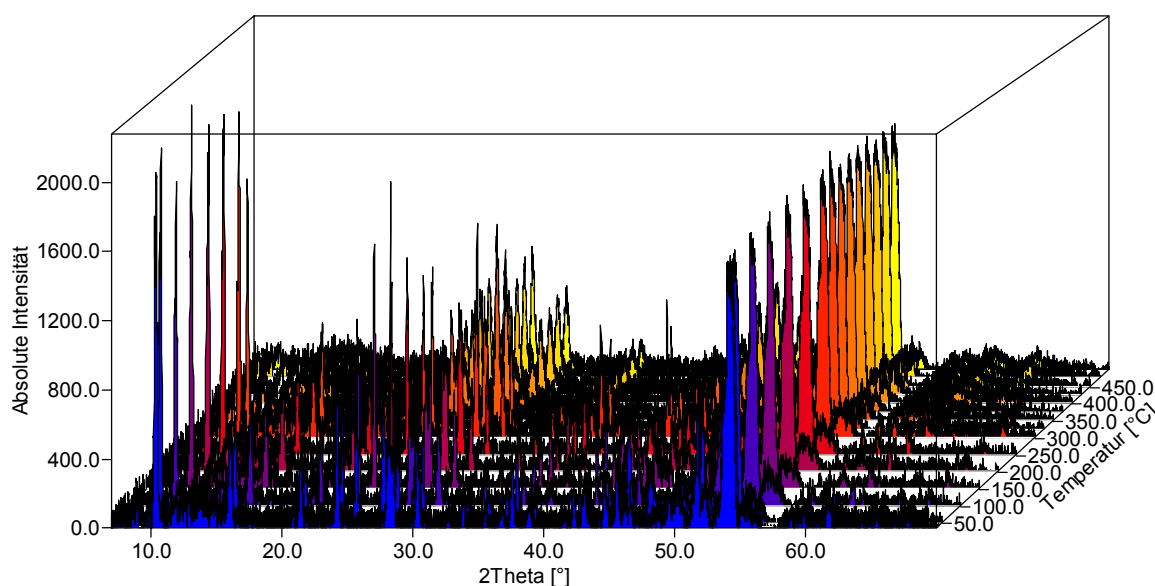
Der thermische Abbau von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  erfolgt nach DTA/ TG-Untersuchungen unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre in einem mindestens dreistufigen Prozeß. Am Anfang der Messung nimmt die Ausgangsverbindung in einer exothermen Reaktion Ammoniak auf. Dieser Schritt ist mit einer Massenzunahme von 6,8% verbunden, was einem Molekül Ammoniak pro  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  entspricht. Danach wird die Probe mit  $4^\circ\text{C}/\text{min.}$  aufgeheizt, wobei sie bei  $171^\circ\text{C}$  wieder Ammoniak abspaltet. Die zweite Abbaustufe bei  $214^\circ\text{C}$  ist mit einem Massenverlust von 8% verbunden, was einem Molekül  $\text{HF}$  entspricht. Man erhält so rechnerisch das Monoammoniakat  $\text{GdF}_3 \cdot \text{NH}_3$ . Im weiteren Verlauf tritt bei  $291^\circ\text{C}$  ein weiterer Massenverlust von 8% auf, der der Abspaltung eines weiteren Moleküls Ammoniak zugeordnet werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erhält man schließlich ein Produkt, das noch 77% der Masse der Ausgangsverbindung hat. Dies könnte auf die Bildung von  $\text{Gd}_2\text{NF}_3$  hinweisen. Das Endprodukt konnte aufgrund seiner starken hygroskopischen Eigenschaften jedoch nicht weiter röntgenographisch untersucht werden. Dazu wurde der Abbau in der Bühler-Kammer unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre nochmals durchgeführt. Als mögliche Reaktionsfolge kann man bis jetzt formulieren:



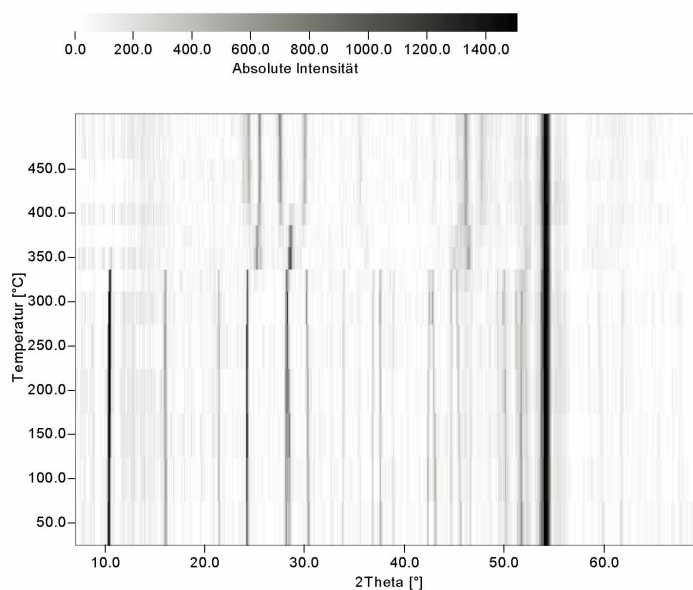
**Abb. 45:** DTA/TG-Diagramm von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

### 6.4.2 Thermischer Abbau von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$ unter $\text{NH}_3$ -Atmosphäre in der Bühler Kammer

Um weitere Informationen über das thermische Verhalten von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  zu erhalten, wurde die Verbindung auch mit Hilfe der zeit- und temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie untersucht. Bei der in-situ-Pulverdiffraktometrie unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre ist  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  bis  $325^\circ\text{C}$  stabil, wobei die Bildung eines Ammoniakates oder dessen Zersetzung bis zu dieser Temperatur nicht detektiert werden kann. Oberhalb  $325^\circ\text{C}$  tritt dann Zersetzung ein, die über einen praktisch röntgenamorphen Bereich von  $100^\circ\text{C}$  bei  $425^\circ\text{C}$  das Endprodukt  $\text{GdF}_3$  liefert. Über etwaige Zwischenprodukte während des Abbaus kann mit Hilfe dieser Methode somit keine abschließende Aussage getroffen werden.



**Abb. 46:** Temperatur aufgelöste Pulverdiffraktometrie des Abbaus von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre



**Abb. 47:** Simon-Guinier-Darstellung des Abbaus von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre

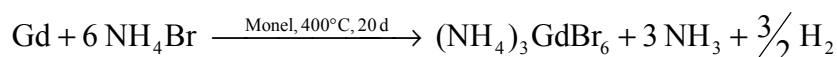
## 7 Synthese und Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$

### 7.1 Einleitung

Verbindungen des Formeltyps  $\text{A}_3\text{MX}_6$  sind in der Chemie ternärer Halogenide der Selten-Erd-Elemente weit verbreitet [33, 60, 61]. Als Kristallstrukturen findet man hier häufig den Kryolith- $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  und den Elpasolith- $(\text{K}_2\text{NaAlF}_6)$  Typ, aber auch den  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - und den  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ. Die Gemeinsamkeit dieser Strukturen liegt darin, daß das Metallion  $\text{M}^{3+}$  gewöhnlich oktaedrisch koordiniert wird und diese  $[\text{MX}_6]$ -Oktaeder isoliert voneinander in der Elementarzelle vorliegen. Durch Synthese von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  in einkristalliner Form und dessen Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bislang unbekannter neuer Strukturtyp gefunden, der sich in dieses System einreicht. Durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen konnte die Verwandtschaft dieses neuen Strukturtyp mit dem  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - und dem  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ gezeigt werden.

### 7.2 Darstellung von $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$

Klare Kristalle mit keilförmigem Habitus wurden bei der Umsetzung von elementarem Gadolinium mit Ammoniumbromid im Verhältnis 1 : 6 in einer mit Kieselglas ummantelten Monelampulle bei  $400^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 20 Tagen erhalten. Neben dieser Verbindung entstand auch noch eine weitere, bisher nicht identifizierte Phase.



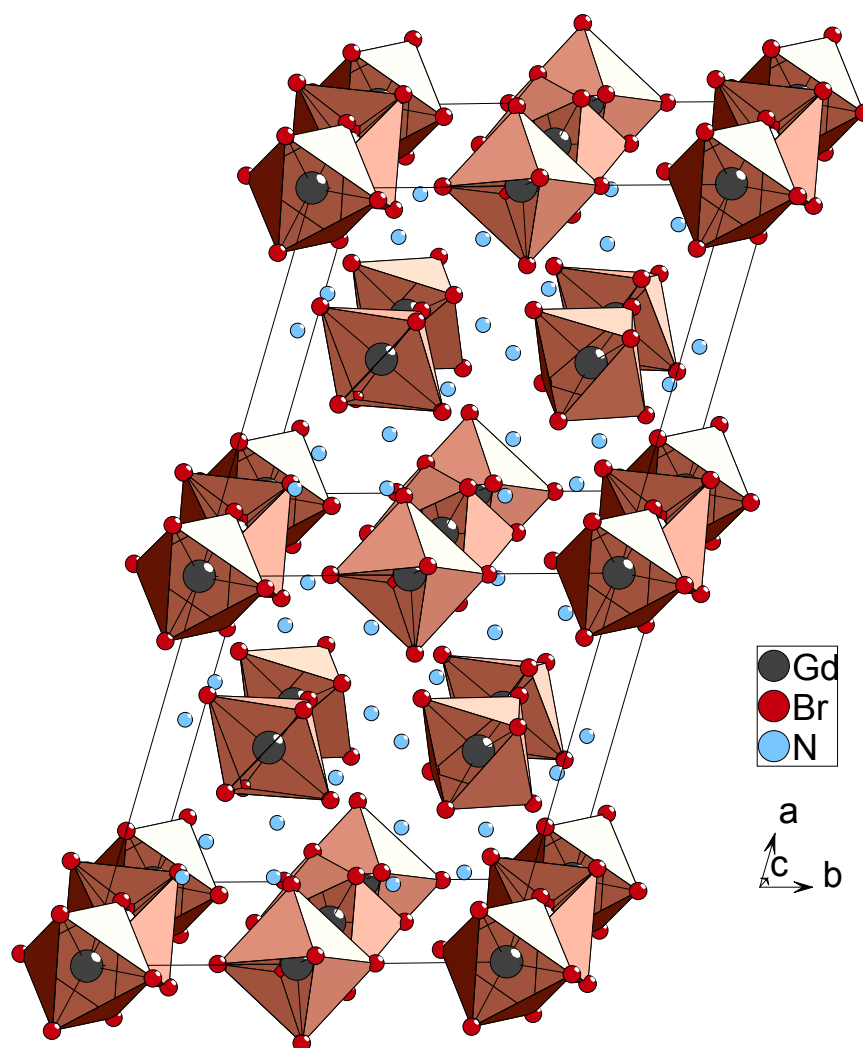
Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 33 zusammengefaßt. Geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin untersucht. Von einem ausgewählten Einkristall wurde anschließend auf dem IPDS ein Datensatz erstellt.

**Tab. 33:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter

<b>Verhältnis:</b>	Gd / $\text{NH}_4\text{Br}$	1 : 6
<b>Einwaage:</b>	$\text{NH}_4\text{Br}$	489,6 mg $\equiv$ 5 mmol
	Gd	131,0 mg $\equiv$ 0,833 mmol
Reaktionstemperatur:	400°C	
Reaktionszeit:	20 d	
Aufheizrate:	2°C/h	
Abkühlrate:	2°C/h	
Ampullenmaterial:	Monel	

### 7.3 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$

$(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle in einem bislang unbekannten Strukturtyp. Alle sechs kristallographisch unterscheidbaren  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen sind praktisch unverzerrt oktaedrisch von Bromidionen umgeben. Die  $\text{Gd}^{3+}\text{-Br}^-$ -Abstände liegen zwischen 278 und 284 pm und damit im Bereich der Literaturwerte für z.B.  $\text{Na}_3\text{GdBr}_6$  [62]. In Abb. 48 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  dargestellt, aus dem ersichtlich ist, daß die stark gegeneinander verkippten, isolierten  $[\text{GdBr}_6]$ -Oktaeder Schichten parallel (100) ausbilden. Die einzelnen Schichten werden durch insgesamt 12 kristallographisch unterschiedliche  $\text{NH}_4^+$ -Ionen verknüpft, wobei der Abstand N-Br zwischen 318 und 413 pm liegt. Betrachtet man die Struktur dieser Verbindung, so fällt eine große Ähnlichkeit mit dem  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ - und dem  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ auf. In allen Strukturtypen liegen isolierte  $[\text{MX}_6]$ -Oktaeder vor, die Schichten parallel (100) ausbilden. Die Oktaeder innerhalb der Schichten sind zueinander, ausgehend von der Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$  über  $\text{P}2_1/\text{c}$  bis  $\text{P}\bar{1}$ , immer stärker verkippt, wodurch es zu dem Symmetrieabbau kommt. Durch Gruppe-Untergruppebeziehungen läßt sich die Struktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  aus jener



**Abb. 48:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$



**Tab. 34:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$ 

Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ pm,°	$a = 1415,3(2) \quad \alpha = 60,13(5)$ $b = 1578,5(3) \quad \beta = 74,10(5)$ $c = 1603,9(4) \quad \gamma = 73,19(5)$
Zellvolumen/ $10^6 \text{ pm}^3$	2937,8(10)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 8$
Molmasse/ g/mol	690,86
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	3,124
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	$4,58 \leq 2\Theta \leq 50$
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ )/ mm <sup>-1</sup>	20,306
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 19$
F(000)	2455
Anzahl der gemessenen Reflexe	37630
Unabhängige Reflexe	10341
Beobachtete Reflexe [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	4588
$R_{\text{int}}$	0,1070
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [23] SHELXS-97 [28] / SHELXL-97 [29]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	10341 / 0 / 367
Goodness-of-fit	0,862
R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0529$ ; $wR_2 = 0,0897$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1309$ ; $wR_2 = 0,0995$
Restelektronendichte	1,606 / -1,495

**Tab. 35:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>) für  $(NH_4)_3GdBr_6$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Gd1	2i	0,50023(8)	0,25714(8)	0,26619(7)	0,0283(3)
Gd2	1g	0	1/2	1/2	0,0290(4)
Gd3	1a	0	0	0	0,0286(4)
Gd4	2i	0,50550(8)	0,23523(8)	0,77106(7)	0,0306(3)
Gd5	1c	0	1/2	0	0,0335(4)
Gd6	1b	0	0	1/2	0,0302(4)
Br11	2i	0,36190(19)	0,2054(2)	0,43772(16)	0,0555(7)
Br12	2i	0,4040(2)	0,1930(2)	0,1828(2)	0,0619(8)
Br13	2i	0,60551(19)	0,3105(2)	0,3523(2)	0,0627(8)
Br14	2i	0,62213(19)	0,06778(16)	0,33678(17)	0,0559(7)
Br15	2i	0,63361(18)	0,33173(19)	0,09114(16)	0,0567(7)
Br16	2i	0,38046(17)	0,44764(16)	0,19002(17)	0,0516(7)
Br21	2i	0,15296(18)	0,54780(17)	0,33817(15)	0,0509(6)
Br22	2i	0,99995(17)	0,67843(15)	0,50107(16)	0,0429(6)
Br23	2i	0,84359(17)	0,60029(17)	0,3876(16)	0,0504(6)
Br31	2i	0,15494(17)	0,03236(18)	0,05264(15)	0,0480(6)
Br32	2i	0,84413(16)	0,08961(17)	0,10120(15)	0,0468(6)
Br33	2i	0,99661(16)	0,81683(15)	0,17206(14)	0,0428(5)
Br41	2i	0,40423(19)	0,1376(2)	0,95941(16)	0,0588(7)
Br42	2i	0,37039(19)	0,40876(18)	0,7606(2)	0,0631(7)
Br43	2i	0,64357(18)	0,06950(17)	0,76415(18)	0,0529(7)
Br44	2i	0,5967(2)	0,3552(2)	0,58309(18)	0,0750(9)
Br45	2i	0,63743(18)	0,26481(18)	0,85448(18)	0,0509(6)
Br46	2i	0,3786(2)	0,1818(2)	0,7023(2)	0,0580(7)
Br51	2i	0,9370(2)	0,4419(3)	0,19797(19)	0,1012(13)
Br52	2i	0,19516(18)	0,4288(2)	0,0406(2)	0,0803(9)
Br53	2i	0,9946(2)	0,30913(19)	0,0292(2)	0,0661(8)
Br61	2i	0,8424(2)	0,16323(18)	0,46837(19)	0,0603(7)
Br62	2i	0,1530(2)	0,11312(19)	0,4014(2)	0,0668(7)
Br63	2i	0,99188(18)	0,00477(18)	0,32344(16)	0,0515(6)
N1	2i	0,3855(16)	0,9438(14)	0,9167(17)	0,068(6)
N2	2i	0,7805(13)	0,4060(13)	0,3921(12)	0,050(5)
N3	2i	0,8167(13)	0,3338(14)	0,9093(12)	0,051(5)
N4	2i	0,4402(12)	0,4096(12)	0,9485(12)	0,045(5)
N5	2i	0,1625(13)	0,3563(13)	0,2900(12)	0,044(5)

N6	2i	0,8223(14)	0,2154(15)	0,2354(13)	0,062(6)
N7	2i	0,1811(15)	0,2698(14)	0,8575(13)	0,056(5)
N8	2i	0,8214(12)	0,8657(13)	0,3552(12)	0,043(5)
N9	2i	0,6056(16)	0,0521(15)	0,5721(14)	0,064(6)
N10	2i	0,1904(13)	0,1497(13)	0,1651(13)	0,047(5)
N11	2i	0,8327(14)	0,1925(15)	0,7011(13)	0,054(5)
N12	2i	0,384(16)	0,4198(17)	0,4444(18)	0,077(7)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tab. 36:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	0,0263(6)	0,0271(6)	0,0306(6)	-0,0130(4)	-0,0052(4)	-0,0035(5)
Gd2	0,0261(9)	0,0272(8)	0,0296(8)	-0,0105(6)	-0,0041(7)	-0,0041(7)
Gd3	0,0252(8)	0,0253(8)	0,0321(8)	-0,0103(6)	-0,0056(7)	-0,0045(6)
Gd4	0,0274(6)	0,0299(6)	0,0317(6)	-0,0111(5)	-0,0055(5)	-0,0060(5)
Gd5	0,0257(9)	0,0381(9)	0,0316(8)	-0,0134(7)	-0,0042(7)	-0,0037(7)
Gd6	0,0288(9)	0,0237(8)	0,0351(8)	-0,0105(6)	-0,0077(7)	-0,0037(7)
Br11	0,0525(16)	0,0687(17)	0,0376(12)	-0,0188(12)	0,0084(11)	-0,0255(13)
Br12	0,0617(18)	0,0748(18)	0,0752(18)	-0,0445(15)	-0,0225(14)	-0,0180(14)
Br13	0,0446(15)	0,088(2)	0,0911(19)	-0,0661(17)	-0,0176(14)	-0,0071(14)
Br14	0,0564(16)	0,0309(12)	0,0613(15)	-0,0151(11)	-0,0119(12)	0,0098(11)
Br15	0,0390(14)	0,0657(16)	0,0382(13)	-0,0136(12)	0,0020(10)	0,0017(12)
Br16	0,0329(13)	0,0336(13)	0,0630(15)	-0,0101(11)	-0,0027(11)	0,0018(10)
Br21	0,0505(15)	0,0457(14)	0,0414(12)	-0,0169(11)	0,0096(11)	-0,0093(11)
Br22	0,0441(14)	0,0355(12)	0,0519(13)	-0,0226(10)	-0,0058(10)	-0,0079(10)
Br23	0,0474(14)	0,0458(13)	0,0499(13)	-0,0105(11)	-0,0230(11)	-0,0039(11)
Br31	0,0408(14)	0,0578(15)	0,0550(14)	-0,0277(12)	-0,0119(11)	-0,0143(11)
Br32	0,0428(13)	0,0498(13)	0,0507(13)	-0,0313(11)	-0,0047(10)	0,0010(11)
Br33	0,0416(13)	0,0340(12)	0,0402(11)	-0,0063(9)	-0,0080(10)	-0,0080(10)
Br41	0,0467(15)	0,0757(17)	0,0363(12)	-0,0099(12)	-0,0042(11)	-0,0184(13)
Br42	0,0556(17)	0,0436(14)	0,0884(19)	-0,0302(13)	-0,0330(14)	0,0141(12)
Br43	0,0476(15)	0,0411(14)	0,0734(16)	-0,0307(12)	-0,0225(13)	0,0083(11)
Br44	0,093(2)	0,0747(19)	0,0416(14)	-0,0156(13)	0,0166(14)	-0,0401(17)
Br45	0,0415(14)	0,0618(16)	0,0687(16)	-0,0406(13)	-0,0124(12)	-0,0118(12)
Br46	0,0489(15)	0,0629(17)	0,0774(17)	-0,0370(14)	-0,0277(13)	-0,0052(13)

---

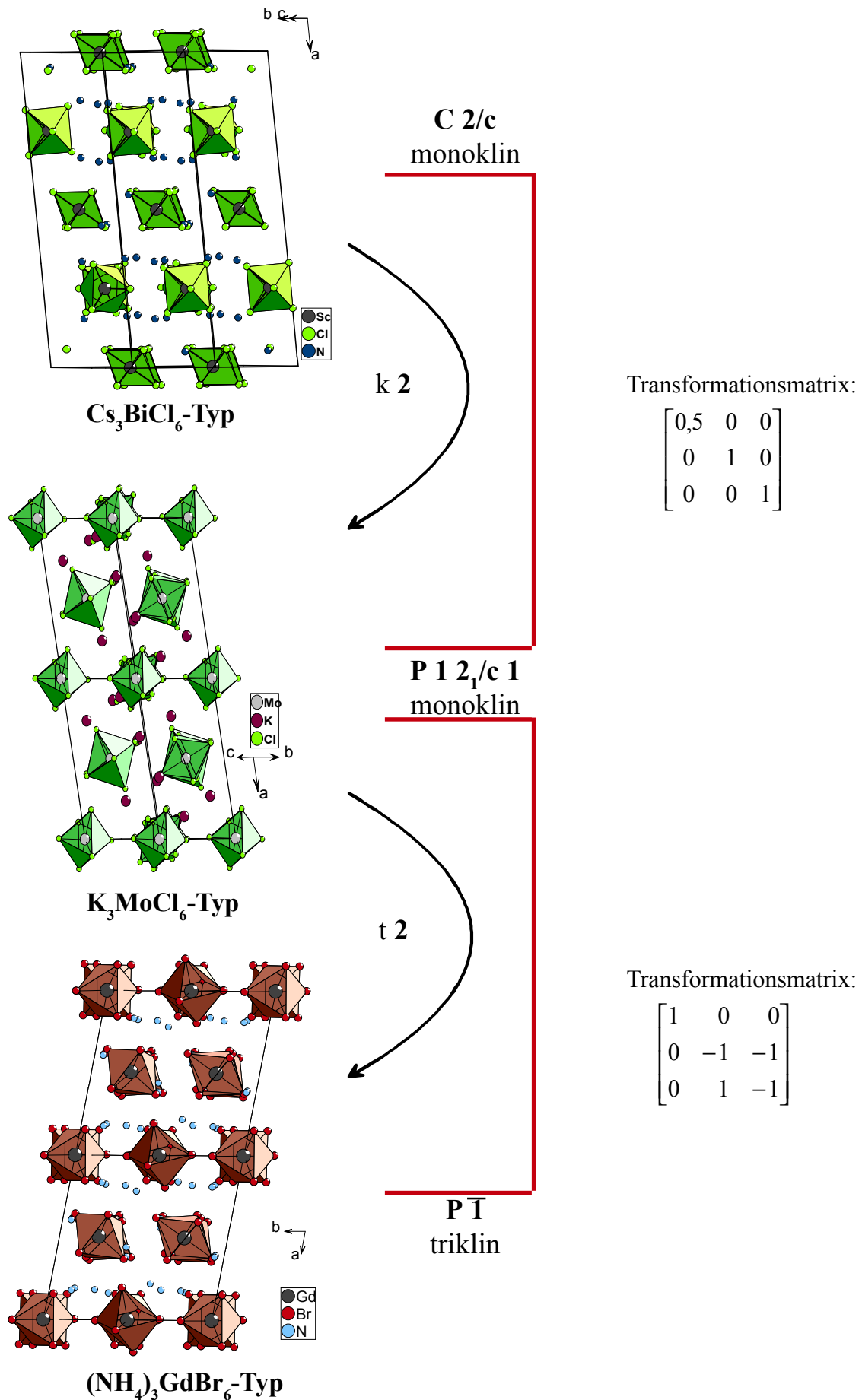
Br51	0,066(2)	0,169(3)	0,0417(15)	-0,0413(18)	0,0007(14)	-0,0050(2)
Br52	0,0302(14)	0,119(2)	0,0667(17)	-0,0286(17)	-0,0134(12)	-0,0004(15)
Br53	0,0630(18)	0,0475(15)	0,0900(2)	-0,0317(14)	-0,0163(15)	-0,0091(13)
Br61	0,0577(17)	0,0429(14)	0,0800(17)	-0,0293(13)	-0,0306(14)	0,0125(12)
Br62	0,0632(18)	0,0552(16)	0,0833(18)	-0,0297(14)	0,0033(14)	-0,0298(13)
Br63	0,0559(15)	0,0602(15)	0,0469(13)	-0,0304(11)	-0,0191(11)	-0,0005(12)
N1	0,048(14)	0,046(13)	0,103(17)	-0,028(12)	-0,015(12)	-0,006(10)
N2	0,045(12)	0,049(11)	0,052(11)	-0,017(9)	-0,009(9)	-0,011(9)
N3	0,033(11)	0,068(13)	0,053(11)	-0,022(10)	-0,001(9)	-0,027(10)
N4	0,028(10)	0,041(10)	0,059(11)	-0,026(9)	0,001(9)	0,000(8)
N5	0,042(11)	0,059(12)	0,049(10)	-0,037(9)	0,007(8)	-0,022(9)
N6	0,046(12)	0,074(14)	0,057(12)	-0,029(11)	-0,015(10)	0,007(11)
N7	0,066(14)	0,058(13)	0,051(11)	-0,025(10)	-0,013(10)	-0,017(11)
N8	0,031(10)	0,047(11)	0,045(10)	-0,020(9)	-0,006(8)	0,000(8)
N9	0,061(15)	0,062(14)	0,055(12)	-0,020(11)	0,003(11)	-0,017(11)
N10	0,049(12)	0,046(11)	0,058(11)	-0,036(9)	-0,024(9)	0,010(9)
N11	0,043(12)	0,070(14)	0,054(12)	-0,036(10)	-0,001(9)	-0,008(10)
N12	0,047(14)	0,088(17)	0,117(18)	-0,077(15)	0,010(13)	-0,006(12)

---

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

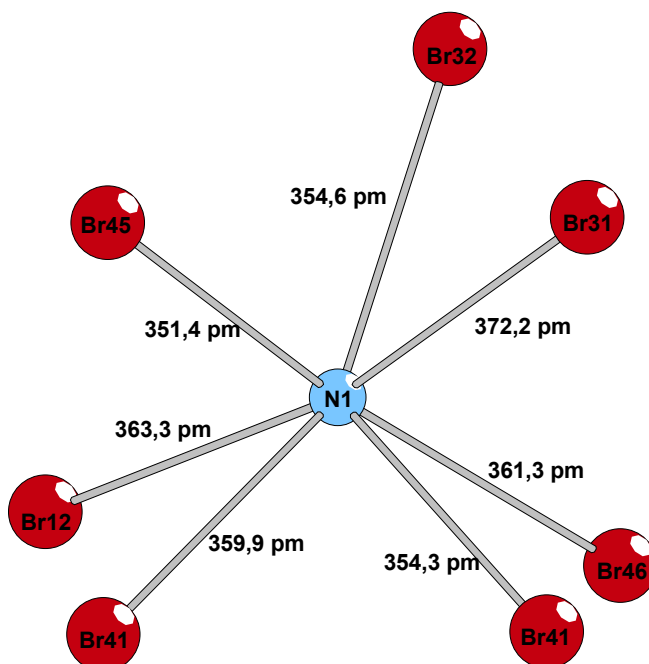
**Tab. 37:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grad) in  $(\text{NH}_4)\text{GdF}_4$ 

Gd1-Br11	279,4(3)	Br11-Gd1-Br12	93,25(9)	Br33-Gd3-Br33	180,0
Gd1-Br12	279,5(3)	Br11-Gd1-Br13	87,51(9)	Br41-Gd4-Br42	86,64(11)
Gd1-Br13	280,1(3)	Br11-Gd1-Br14	92,91(10)	Br41-Gd4-Br43	97,89(10)
Gd1-Br14	281,3(3)	Br11-Gd1-Br15	173,38(9)	Br41-Gd4-Br44	173,03(10)
Gd1-Br15	281,4(3)	Br11-Gd1-Br16	88,59(10)	Br41-Gd4-Br45	87,72(9)
Gd1-Br16	281,7(3)	Br12-Gd1-Br13	176,43(9)	Br41-Gd4-Br46	88,43(10)
Gd2-Br21	281,2(3) 2x	Br12-Gd1-Br14	88,55(9)	Br42-Gd4-Br43	175,12(9)
Gd2-Br22	282,5(2) 2x	Br12-Gd1-Br15	90,28(10)	Br42-Gd4-Br44	86,74(11)
Gd2-Br23	282,4(3) 2x	Br12-Gd1-Br16	90,73(9)	Br42-Gd4-Br45	92,15(9)
Gd3-Br31	280,6(2) 2x	Br13-Gd1-Br14	87,93(9)	Br42-Gd4-Br46	93,03(9)
Gd3-Br32	283,2(2) 2x	Br13-Gd1-Br15	89,32(10)	Br43-Gd4-Br44	88,80(10)
Gd3-Br33	283,5(3) 2x	Br13-Gd1-Br16	92,78(9)	Br43-Gd4-Br45	89,85(8)
Gd4-Br41	279,7(3)	Br14-Gd1-Br15	92,78(10)	Br43-Gd4-Br46	85,33(8)
Gd4-Br42	280,6(3)	Br14-Gd1-Br16	178,37(9)	Br44-Gd4-Br45	90,37(10)
Gd4-Br43	280,9(3)	Br15-Gd1-Br16	85,76(9)	Br44-Gd4-Br46	94,08(10)
Gd4-Br44	281,7(3)	Br21-Gd2-Br21	180,0	Br45-Gd4-Br46	173,36(9)
Gd4-Br45	282,7(3)	Br21-Gd2-Br22	91,57(9) 2x	Br51-Gd5-Br51	180,0
Gd4-Br46	283,7(3)		88,43(9) 2x	Br51-Gd5-Br52	87,32(10) 2x
Gd5-Br51	278,2(3) 2x	Br21-Gd2-Br23	85,46(8)		92,68(10) 2x
Gd5-Br52	278,9(3) 2x	Br21-Gd2-Br23	94,54(8) 2x	Br52-Gd5-Br52	180,00(4)
Gd5-Br53	283,1(3) 2x		85,46(8)	Br51-Gd5-Br53	90,33(12) 2x
Gd6-Br61	280,5(3) 2x	Br22-Gd2-Br22	180,0		89,67(12) 2x
Gd6-Br62	281,5(3) 2x	Br23-Gd2-Br22	89,28(8) 2x	Br52-Gd5-Br53	88,54(11) 2x
Gd6-Br63	282,8(2) 2x		90,72(8) 2x		91,46(11) 2x
		Br23-Gd2-Br23	180,0	Br53-Gd5-Br53	180,0
N-Br	318 - 483	Br31-Gd3-Br31	180,0	Br61-Gd6-Br61	180,0
Gd-N	434 - 458	Br31-Gd3-Br32	95,06(7) 2x	Br61-Gd6-Br62	84,32(9) 2x
N-N	434 - 499		84,94(7) 2x		95,68(9) 2x
		Br31-Gd3-Br33	90,29(8) 2x	Br61-Gd6-Br63	88,90(9) 2x
			89,71(8) 2x		91,10(9) 2x
		Br32-Gd3-Br32	180,0	Br62-Gd6-Br62	180,00(10)
		Br32-Gd3-Br33	91,69(8) 2x	Br62-Gd6-Br63	88,97(9) 2x
			88,31(8) 2x		91,03(9) 2x
				Br63-Gd6-Br63	180,0

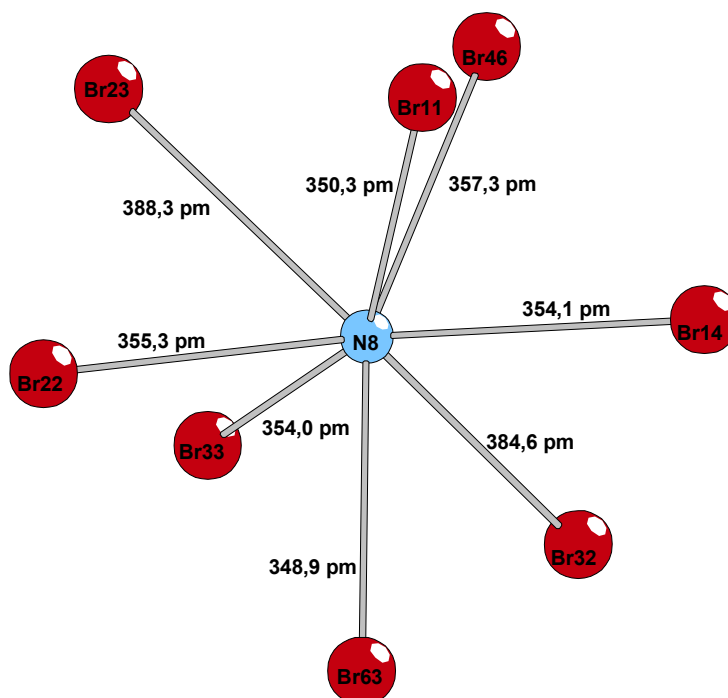


**Abb. 49:** Zusammenhang zwischen Cs<sub>3</sub>BiCl<sub>6</sub>-, K<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub>- und (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>GdBr<sub>6</sub>-Typ

von  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  und  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  ableiten (Abb 49). Ausgehend von der Raumgruppe  $C2/c$  des  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typs kommt man durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 mit Wegfall der C-Zentrierung und Halbierung der a-Achse zum  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ -Typ mit der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Anschließend erreicht man, mittels eines translationsgleichen Übergangs vom Index 2 mit Wegfall einer zweizähligen Schraubenachse in Richtung b und einer Gleitspiegelebene senkrecht zu b mit Gleitrichtung c, den neuen  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$ -Typ mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen sind entweder 7- oder 8-fach mit Bromidionen koordiniert wie die Abb. 50 und 51 zeigen.



**Abb. 50:** Koordinationspolyeder um N1 in  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$ .



**Abb. 51:** Koordinationspolyeder um N8 in  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$ .

## 8 Synthese und Kristallstruktur von $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub>

### 8.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[ScF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> mit  $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> eine weitere Verbindung erhalten, bei der das Ampullenmaterial während der Reaktion zwischen Scandium bzw. Scandiumhydrid und einem Ammoniumhalogenid mitreagierte. A. Leineweber, H. Jacobs et al. gelang kürzlich die Darstellung der Tief- und Hochtemperaturmodifikation dieser Verbindung und die Aufklärung der Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten mit Hilfe der Rietveldmethode [63, 64]. Die bei 120°C gebildete Tieftemperaturmodifikation wird auch als  $\beta$ -NiBr<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> bezeichnet und geht bei 300°C irreversibel in  $\alpha$ -Modifikation über. Nach Angabe der Autoren ist die Präparation durch Umsetzung von Nickelpulver und Ammoniumbromid im Autoklaven bei 350°C nicht möglich, sondern nur durch Einleiten von Ammoniak in eine gesättigte Lösung des Ammoniumhalogenids. Bei der Reaktion von ScH<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Br im Verhältnis 1:6 entstand, wie in Kapitel 5 beschrieben, bei 350°C ScBr<sub>3</sub>·3NH<sub>3</sub>. Im dem Produktgemisch fanden sich auch einige Kristalle der Hochtemperaturmodifikation des NiBr<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. Wie aus früheren Arbeiten bekannt [48, 49], können die Monelampullen als Miniautoklaven angesehen werden, da während der Reaktion neben Wasserstoff auch Ammoniak entsteht und sich so ein Innendruck von über 100 bar einstellt. Der Grund für die wider Erwarten überraschende Bildung von NiBr<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> im Rahmen dieser Untersuchungen kann nur in der Verwendung von ScH<sub>2</sub> liegen. Anhand von Einkristalldaten konnte nun die Struktur der Hochtemperaturmodifikation von NiBr<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> neu bestimmt und verfeinert werden.

### 8.2 Darstellung von $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub>

Einige gelbe Kristalle von  $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub>·2 NH<sub>3</sub> entstanden bei der Umsetzung von ScH<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>Br im Verhältnis 1:6 bei 350°C während einer Reaktionsdauer von 23,5 Tagen in einer Monelampulle, die vorher zum Schutz in Kieselglas eingeschmolzen wurde (siehe Kapitel 5). Über den Bildungsmechanismus kann allerdings nur wenig ausgesagt werden. Da bei dieser Reaktionsführung eine direkte Reaktion zwischen elementarem Nickel und Ammoniumbromid nach A. Leineweber und H. Jacobs et al. ausgeschlossen werden kann, kommt nur der Einfluß des ScH<sub>2</sub> in Betracht. Inwieweit es zu einer direkten Hydridübertragung auf das Nickel kommt, oder aber der bei der Reaktion zwischen ScH<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Br zusätzlich gebildete Wasserstoff letztlich den Ausschlag zur Bildung von  $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> gibt, kann nicht beantwortet werden. Interessant ist aber in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, in Zukunft auch andere Metallhydride mit Ammoniumhalogeniden im Hinblick auf Reaktivitätsuntersuchungen nach der „Monelmethode“ umzusetzen.

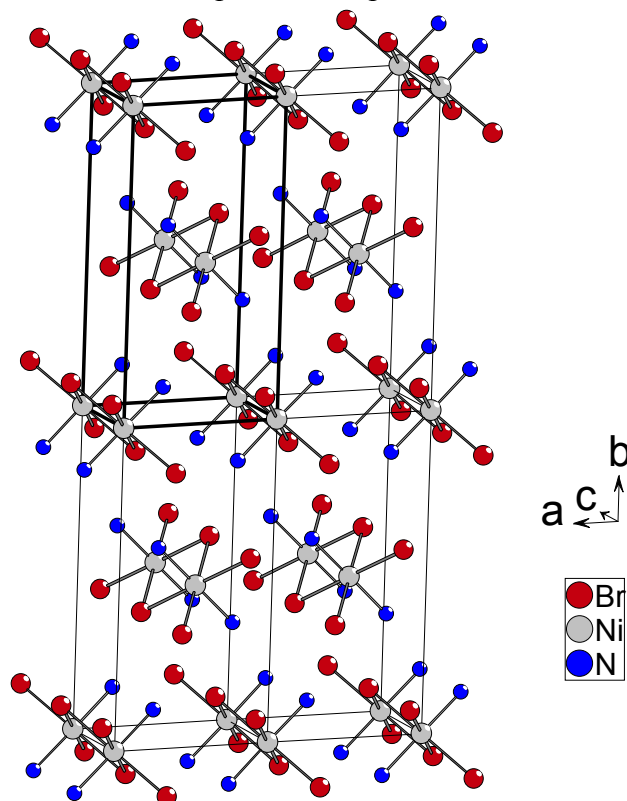


**Tab. 38:** Zusammenfassung der Reaktionsparameter für die Bildung des Nebenprodukts  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  aus der Monelampulle.

<b>Verhältnis:</b>	$\text{ScH}_2 / \text{NH}_4\text{Br}$	1 : 6
<b>Einwaage:</b>	$\text{NH}_4\text{Br}$	489,6 mg $\equiv$ 5 mmol
	$\text{ScH}_2$	39,1 mg $\equiv$ 0,83 mmol
Reaktionstemperatur: 350°C		
Reaktionszeit: 23,5 d		
Aufheizrate: 5°C/h		
Abkühlrate: 2°C/h		
Ampullenmaterial: Monel		

### 8.3 Kristallstruktur von $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Die Hochtemperaturmodifikation  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbam (Nr. 55) mit den Gitterkonstanten  $a = 589,2(4)$ ,  $b = 1172,6(8)$  und  $c = 386,5(3)$  pm mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur enthält parallele Stränge kantenverknüpfter Oktaeder des Typs  $\infty [\text{NiBr}_{4/2}(\text{NH}_3)_2]$ , die parallel zur c-Achse verlaufen (Abb. 53, 54). Die Abstände  $\text{Ni}^{2+}\text{-Br}^-$  betragen 265 pm bzw. für  $\text{Ni-N}$  205 pm und entsprechen den in der Literatur angegebenen.



**Abb. 52:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

**Tab. 39:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\alpha$ -NiBr<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam (Nr. 55)
Gitterkonstanten/ pm	a = 589,2 (4) b = 1172,6(8) c = 386,5(3)
Zellvolumen/ 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	267,0(3)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse/ g/mol	252,61
Röntgenographische Dichte/ g/cm <sup>3</sup>	3,142
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator)
Scan-Modus	100 Bilder in 2°-Schritten
Meßtemperatur/ K	293(2)
Meßbereich/ °	6,94 ≤ 2Θ ≤ 49,74
μ (MoK <sub>α</sub> )/ mm <sup>-1</sup>	18,152
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 6 -10 ≤ k ≤ 10 -4 ≤ l ≤ 4
F(000)	236
Anzahl der gemessenen Reflexe	1743
Unabhängige Reflexe	208
Beobachtete Reflexe [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	184
R <sub>int</sub>	0.2343
Verwendete Programmsysteme	X-Red (Stoe) [23] / X-Shape (Stoe) [24] SHELXS-97 [28] / SHELXL-97 [29]
Streufaktoren	International Tables [36]
Strukturverfeinerung	"Full-matrix"-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	208 / 0 / 17
Goodness-of-fit	1,143
R-Werte [I <sub>0</sub> > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0505; wR <sub>2</sub> = 0,1153
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0544; wR <sub>2</sub> = 0,1170
Restelektronendichte[e*10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	1,520 / -0,950

**Tab. 40:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Br	4h	0,2150(2)	0,11129(12)	1/2	0,0260(7)
Ni	2a	0	0	0	0,0232(8)
N	4g	0,7515(18)	0,1221(11)	0	0,029(3)

$$U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

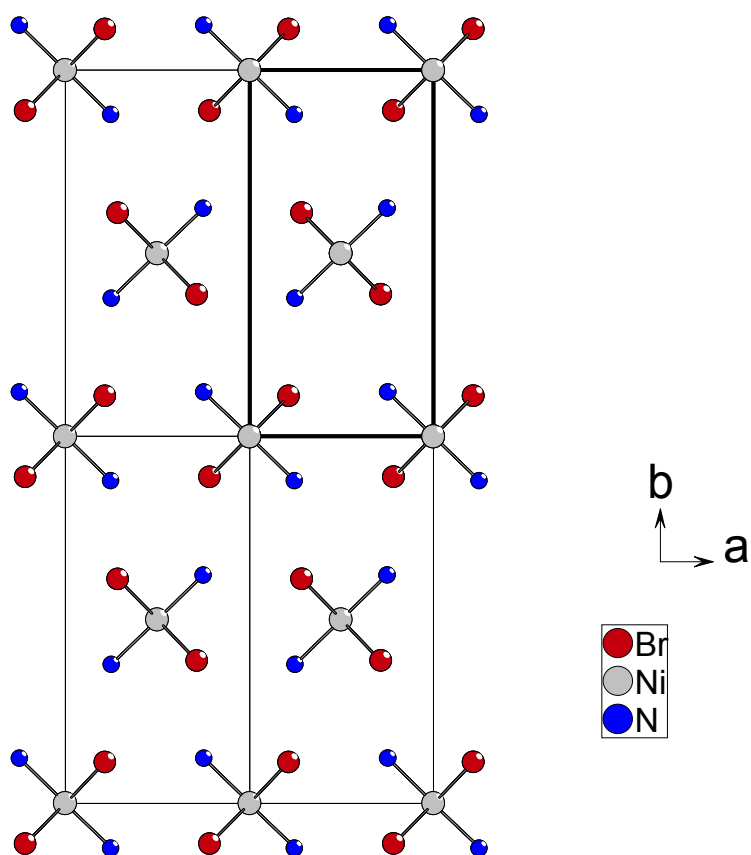
**Tab. 41:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) für  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br	0,0214(9)	0,0347(12)	0,0221(8)	0	0	-0,0041(5)
Ni	0,0156(11)	0,0319(18)	0,0220(12)	0	0	0,0021(8)
N	0,028(6)	0,039(9)	0,019(6)	0	0	0,010(5)

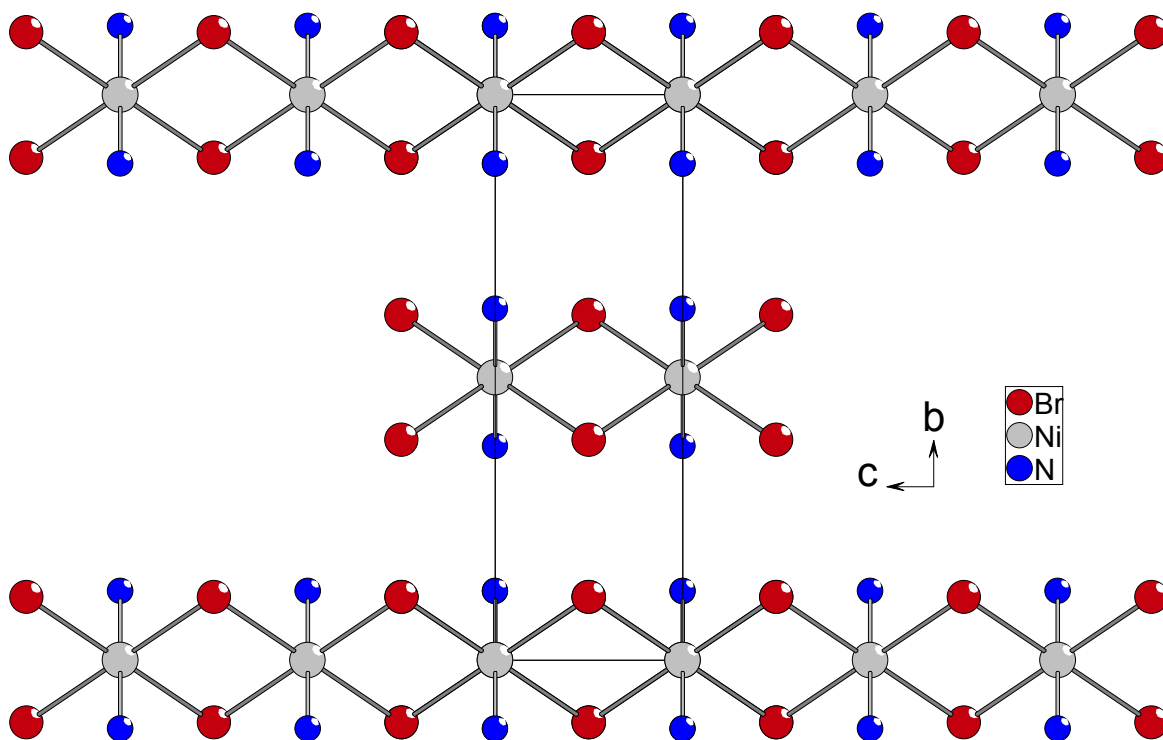
$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

**Tab. 42:** Bindungslängen (pm) und Winkel (grd) in  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 

Ni-Br	265,38(16)	N-Ni-N	180,0
Ni-N	204,8(12)	N-Ni-Br	90,1(2)
			89,9(2)
		Br-Ni-Br	180,0
			93,47(7)
			86,53(7)



**Abb. 53:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  mit Blick entlang  $c$ .



**Abb. 54:** Darstellung der  $\frac{1}{2}[\text{NiBr}_4(\text{NH}_3)_2]$ -Stränge, die parallel zur  $c$ -Achse verlaufen

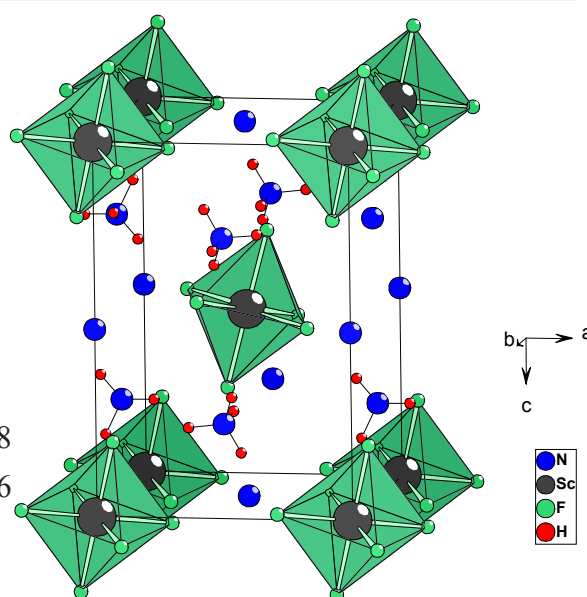
## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Ammoniumhalogenide und Halogenidammoniate von Scandium und Gadolinium mit Hilfe der „Monel-Methode“ einkristallin dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Anstelle der Elemente wurden auch  $\text{ScH}_2$  bzw. die Trihalogenide von Scandium und Gadolinium eingesetzt, wodurch die Synthese bislang nicht darstellbarer neuer Verbindungen gelang. Von einigen Verbindungen wurden IR-Spektren aufgenommen, um die An- bzw. Abwesenheit der funktionellen Gruppen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  zu bestätigen. Bei ausgewählten Verbindungen wurde außerdem der thermische Abbau mit verschiedenen Methoden untersucht. Folgende Ergebnisse konnten erzielt werden:

Durch Umsetzung von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{F}$  im molaren Verhältnis 1:6 konnte  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  einkristallin dargestellt werden.  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  kristallisiert im Kryolith-Typ, wobei Scandium und Stickstoff leicht verzerrt oktaedrisch von Fluorid-Ionen umgeben sind. Bei der in-situ-Pulverdiffraktometrie sowohl in Ammoniak- als auch in Stickstoffatmosphäre wurde bei  $50^\circ\text{C}$  eine Phasenumwandlung zum kubischen Elpasolith-Typ festgestellt. Im weiteren Verlauf des thermischen Abbaus detektiert man dann nur noch  $\text{ScF}_3$  als Endprodukt, wobei sich keine direkten Hinweise auf mögliche Zwischenphasen finden ließen. Im Gegensatz dazu ergaben DTA/TG -Untersuchungen als mögliche Zwischenprodukte die Verbindungen  $(\text{NH}_4)\text{ScF}_4(\text{NH}_3)$  und  $\text{ScF}_3(\text{NH}_3)$ . In keinem der thermischen Abbaureaktionen konnte  $\text{ScN}$  als Endprodukt gefunden werden. Damit ähnelt das Scandium in seinem chemischen Verhalten eher dem Aluminium als dem Gallium, das bei einer solchen Reaktion  $\text{GaN}$  bildet.

### $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

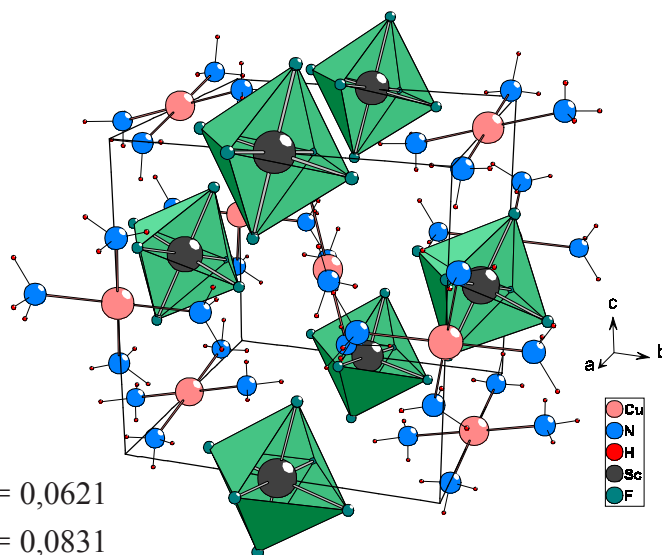
<b>Kristallsystem:</b>	Monoklin	
<b>Raumgruppe:</b>	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
<b>Gitterkonstanten:</b>	$a = 650,0(2) \text{ pm}$	
	$b = 651,4(2) \text{ pm}$	
	$c = 949,0(2) \text{ pm}$	
	$\beta = 90,41(2)^\circ$	
<b>R-Werte <math>[I_0 &gt; 2\sigma(I)]</math>:</b>	$R_1 = 0,0403$	$wR_2 = 0,0928$
<b>alle Daten:</b>	$R_1 = 0,0733$	$wR_2 = 0,1006$



Bei der Reaktion von Scandium mit  $\text{NH}_4\text{F}$  im molaren Verhältnis 1 : 4 entstanden als Nebenprodukt tiefblaue Einkristalle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$ . Das Hauptprodukt dieser Umsetzung war  $\text{ScF}_3$ .  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$  kristallisiert triklin mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 1 Formeleinheit pro Elementarzelle. Als Baueinheiten in der Kristallstruktur findet man jeweils voneinander isolierte quadratisch-planare  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kationen und oktaedrische  $[\text{ScF}_6]^{3-}$ -Anionen. Die Anordnung der Schweratome Scandium und Kupfer entspricht weitgehend jener im Perowskit-Typ,  $\text{CaTiO}_3$ , wobei Scandium die Ca und Ti-Lagen besetzt und Kupfer die Plätze der Sauerstoffatome einnimmt. Die Kristallstruktur hat lediglich triklin Symmetrie, ist jedoch pseudokubisch. Bedingt durch die unterschiedlich starke Verkipfung der quadratisch-planaren und oktaedrischen Baueinheiten zueinander, blieb der Versuch einer Strukturlösung in einer höhersymmetrischen Raumgruppe erfolglos. Interessant ist hier die Tatsache, daß zum erstenmal das als chemisch inert gegenüber Ammoniumfluorid geltende Kupfer an der Reaktion teilnahm.

### $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$

<b>Kristallsystem:</b>	Triklin		
<b>Raumgruppe:</b>	$P\bar{1}$ (Nr. 2)		
<b>Gitterkonstanten:</b>	$a = 820,1(1)$ pm		
	$b = 821,2(2)$ pm		
	$c = 822,7(2)$ pm		
	$\alpha = 90,04(3)^\circ$		
	$\beta = 90,00(3)^\circ$		
	$\gamma = 90,16(3)^\circ$		
<b>R-Werte <math>[I_0 &gt; 2\sigma(I)]</math>:</b>	$R_1 = 0,0439$	$wR_2 = 0,0621$	
<b>alle Daten:</b>	$R_1 = 0,1428$	$wR_2 = 0,0831$	

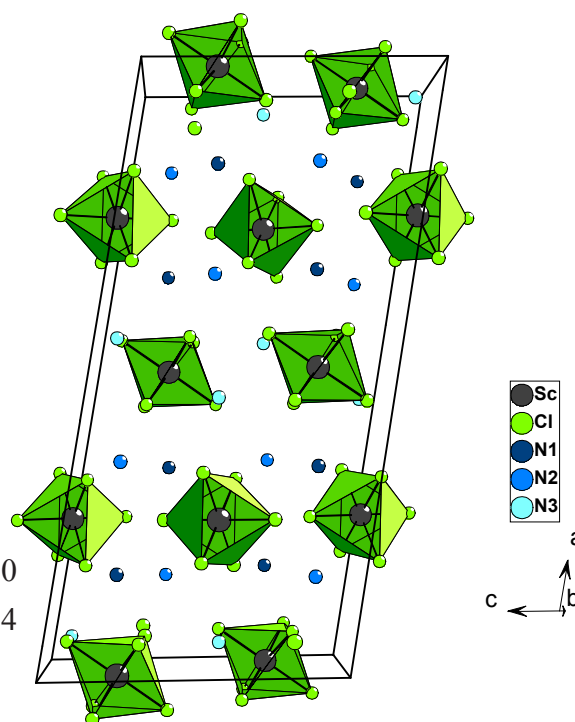


Farblose Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  entstehen bei der Umsetzung von Scandiumtrichlorid mit Ammoniumchlorid im Verhältnis 1 : 3 als Hauptprodukt.  $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$  kristallisiert monoklin im  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Scandiumatome sind nahezu unverzerrt oktaedrisch von Chlorid-Ionen umgeben. Die unverknüpften  $[\text{ScCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder bilden Schichten parallel (100). Insgesamt zeigen die Oktaeder das Motiv einer kubisch-dichtesten Packung. Zwei der drei kristallographisch verschiedenen Stickstoffatome besetzen in dieser Kugelpackung die Tetraederlücken und das dritte eine Oktaederlücke.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub>**

**Kristallsystem:** Monoklin  
**Raumgruppe:** C2/c (Nr. 15)  
**Gitterkonstanten:** a = 2542,5(6) pm  
 b = 770,8(2) pm  
 c = 1249,4(4) pm  
 β = 99,891(2)°

**R-Werte [I<sub>0</sub>>2σ(I)]:** R<sub>1</sub> = 0,0480 wR<sub>2</sub> = 0,0930  
**alle Daten:** R<sub>1</sub> = 0,1071 wR<sub>2</sub> = 0,1014

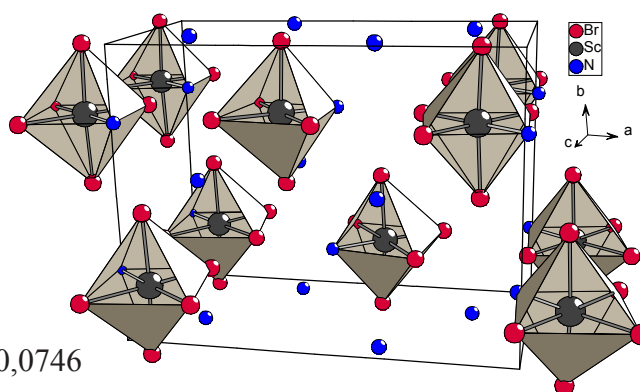


Bei der Umsetzung von Scandium mit Ammoniumbromid im Verhältnis 1 : 4 wurden als Nebenprodukt einige hellgelbe quaderförmige Kristalle von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>] erhalten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma und ist isotyp mit Erythrosiderit, K<sub>2</sub>[Fe(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]. Ableiten läßt sich die Kristallstruktur vom K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Typ, wobei die Koordinationspolyeder [Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> die Position der [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen und die Ammoniumionen die Plätze der Kaliumionen einnehmen. Die Bromidionen und die Ammin-Gruppen bilden zusammen mit den Ammoniumionen eine idealisiert kubisch-dichteste Packung, deren Schichten parallel zur (110) - Ebene der orthorhombischen Zelle verlaufen. Im Rahmen einer infrarotspektroskopischen Untersuchung konnten die erwarteten Schwingungsbanden in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten zugeordnet werden.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)Br<sub>5</sub>]**

**Kristallsystem:** Orthorhombisch  
**Raumgruppe:** Pnma (Nr. 62)  
**Gitterkonstanten:** a = 1454,0(2) pm  
 b = 1113,5(2) pm  
 c = 745,6(1) pm

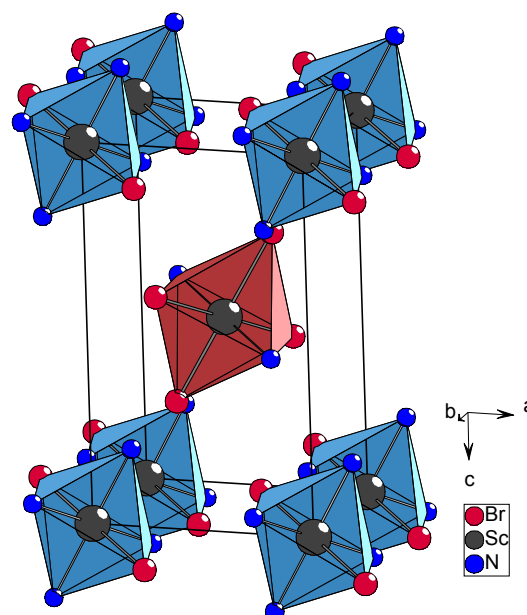
**R-Werte [I<sub>0</sub>>2σ(I)]:** R<sub>1</sub> = 0,0325 wR<sub>2</sub> = 0,0746  
**alle Daten:** R<sub>1</sub> = 0,0541 wR<sub>2</sub> = 0,0838



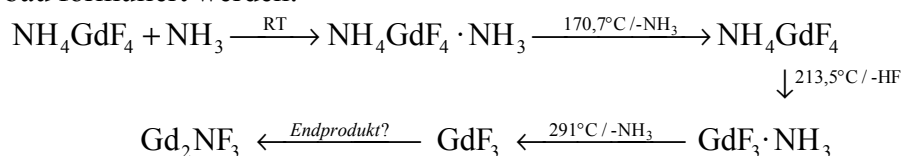
Bei der Umsetzung von  $\text{ScH}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1:6 erhält man neben unumgesetzten Ammoniumbromid klare Kristalle von  $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ .  $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ist isotyp zu  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . Die Verbindung kann auch als Salz formuliert werden gemäß  $[\text{ScBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+[\text{ScBr}_4(\text{NH}_3)_2]^-$ . Das Kation ist ein elongierter, das Anion ein gestauchter Oktaeder, die gemeinsam das Motiv einer verzerrt kubisch-dichtesten Packung bilden. Das Verhältnis der Ionenradien von  $\text{Sc}^{3+}$  und  $\text{Br}^-$  ist zu jenen von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$  nahezu identisch, was die Isotypie zu  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  erklärt. Die Existenz der Verbindung  $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  ist somit ein weiterer Beweis für das ähnliche Verhalten von Scandium und Aluminium gegenüber Ammoniumhalogeniden. Der Einsatz eines Metallhydrids, hier  $\text{ScH}_2$ , im Rahmen der „Monel-Reaktion“ scheint sehr erfolgversprechend zu sein. Durch die höhere Reaktivität sollten in Zukunft noch weitere, bisher nicht zugängliche Verbindungen darstellbar sein. Um weitere Erkenntnisse über das System  $\text{Sc}/\text{NH}_4\text{Br}$  zu erlangen, wurde  $\text{ScBr}_3$  thermoanalytisch unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre untersucht.

### $\text{ScBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$

<b>Kristallsystem:</b>	Triklin
<b>Raumgruppe:</b>	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<b>Gitterkonstanten:</b>	$a = 613,2(2) \text{ pm}$ $b = 710,0(2) \text{ pm}$ $c = 1021,0(4) \text{ pm}$ $\alpha = 85,92(4)^\circ$ $\beta = 86,53(4)^\circ$ $\gamma = 85,33(4)^\circ$
<b>R-Werte [<math>I_0 &gt; 2\sigma(I)</math>]:</b>	$R_1 = 0,0602 \quad wR_2 = 0,1197$
<b>alle Daten:</b>	$R_1 = 0,1430 \quad wR_2 = 0,1317$



Durch Umsetzung von Gadoliniumpulver mit Ammoniumfluorid im Verhältnis 1 : 6 erhielt man  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  in Form farbloser Kristalle.  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und nicht wie früher angenommen im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $\text{Pbcm}$ . Der Grund dafür ist eine Zwillingsbildung, die eine höhere Symmetrie vortäuscht.  $\text{Gd}^{3+}$  ist von jeweils neun  $\text{F}^-$  Ionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Die  $[\text{GdF}_9]$ -Polyeder sind gemäß  $[\text{GdF}_{1\frac{3}{3}}\text{F}_{2\frac{3}{3}}\text{F}_{3\frac{2}{2}}\text{F}_{4\frac{1}{1}}]^- = [\text{GdF}_4]^-$  über gemeinsame Flächen und Kanten zu gewellten Schichten verknüpft, die parallel (100) angeordnet sind. Die  $[\text{GdF}_4]^-$ -Schichten sind entlang  $[100]$  gestapelt und werden durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen verknüpft. Bei der thermoanalytischen Untersuchung unter Ammoniak-Atmosphäre kann folgender Abbau formuliert werden:

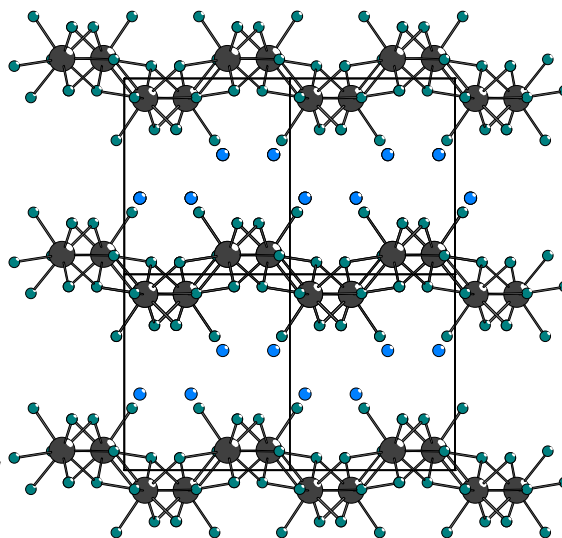




Bei der Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{GdF}_4$  in der Bühler-Kammer unter Ammoniak konnte aber nur  $\text{GdF}_3$  als Abbauprodukt nachgewiesen werden, wobei über mögliche Zwischenphasen keine Aussage gemacht werden kann.

## $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

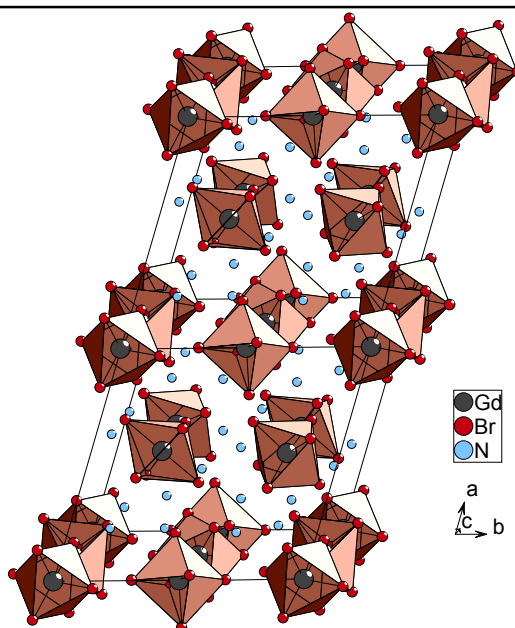
<b>Kristallsystem:</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe:</b>	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
<b>Gitterkonstanten:</b>	$a = 858,54(12) \text{ pm}$ $b = 724,86(10) \text{ pm}$ $c = 635,44(7) \text{ pm}$ $\beta = 90,0^\circ$
<b>R-Werte [<math>I_0 &gt; 2\sigma(I)</math>]:</b>	$R_1 = 0,0224$ $wR_2 = 0,0397$
<b>alle Daten:</b>	$R_1 = 0,0311$ $wR_2 = 0,0427$



Klare Kristalle von  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  erhielt man bei der Umsetzung von elementarem Gadolinium mit Ammoniumbromid im Verhältnis 1:6.  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle in einem unbekannten Strukturtyp. Alle sechs kristallographisch unterscheidbaren  $\text{Gd}^{3+}$  sind nahezu unverzerrt oktaedrisch von Bromidionen umgeben. Diese stark gegeneinander verkippten isolierten  $[\text{GdBr}_6]$ -Oktaeder bilden Schichten parallel (100) aus und werden dabei durch insgesamt 12 kristallographisch unterschiedliche Stickstoffatome koordiniert. Durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen läßt sich die Verbindung  $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$  in Zusammenhang mit dem  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ - und dem  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ -Typ bringen.

## $(\text{NH}_4)_3\text{GdBr}_6$

<b>Kristallsystem:</b>	Triklin
<b>Raumgruppe:</b>	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<b>Gitterkonstanten:</b>	$a = 1415,3(2) \text{ pm}$ $b = 1578,5(3) \text{ pm}$ $c = 1603,9(4) \text{ pm}$ $\alpha = 60,13(5)^\circ$ $\beta = 74,10(5)^\circ$ $\gamma = 73,19(5)^\circ$
<b>R-Werte [<math>I_0 &gt; 2\sigma(I)</math>]:</b>	$R_1 = 0,0529$ $wR_2 = 0,0897$
<b>alle Daten:</b>	$R_1 = 0,1309$ $wR_2 = 0,0995$



Gelbe Kristalle von  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  entstanden als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $\text{ScH}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Verhältnis 1:6 in einer Monelampulle.  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  kristallisiert orthorhombisch mit in Raumgruppe Pbam mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur kann verstanden werden als parallele Stränge kantenverknüpfter Oktaeder gemäß  ${}^1_\infty[\text{NiBr}_{4/2}(\text{NH}_3)_2]$ , die parallel zur c-Achse verlaufen. Die Bildung dieser Verbindung aus dem Ampullenmaterial im Rahmen dieser Umsetzung ist ungewöhnlich, da eine entsprechende Umsetzung von Nickelpulver mit Ammoniumbromid zu keinem Erfolg führt. Als Erklärung für die Bildung von  $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  kann nur die Verwendung von  $\text{ScH}_2$  gesehen werden. Wie das Hydrid das Reaktionsgeschehen beeinflusst, kann nicht abschließend beantwortet werden. Die Reaktivitätssteigerung des Nickels durch ein Seltenerdhydrid scheint jedoch wesentlich zu sein und rechtfertigt die Präsentation dieser Verbindung im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Für weitere Arbeiten erscheint es somit erfolgversprechend, auch andere Hydride bzw. Ampullenmaterialien auf diese Reaktionsmöglichkeit zu untersuchen.

### $\alpha\text{-NiBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

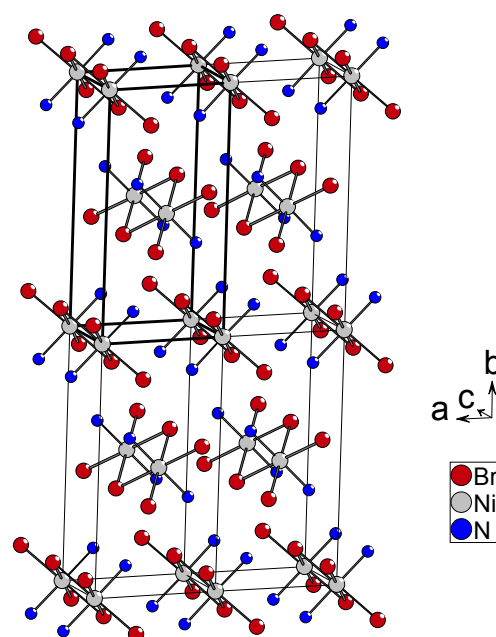
**Kristallsystem:** Orthorhombisch

**Raumgruppe:** Pbam (Nr. 55)

**Gitterkonstanten:**  
a = 589,2(4) pm  
b = 1172,6(8) pm  
c = 386,5(3) pm

**R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]:**  $R_1 = 0,0505$   $wR_2 = 0,1153$

**alle Daten:**  $R_1 = 0,0544$   $wR_2 = 0,1170$



## IV. Literatur

- [1] M.S. Wickleder, A. Bohnsack, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 675.
- [2] G. Meyer, *Inorg. Synth.*, **1989**, 25, 146.
- [3] G. Meyer, Th.Staffel, S.Dötsch, Th.Schleid, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3504.
- [4] G. Meyer, *Adv. Synth. React. Solids*, **1994**, 2, 1-26.
- [5] G.Meyer, A. Möller, *J. Less-Common Met.*, **1991**, 170, 327.
- [6] A. Möller, *Dissertation*, Universität Hannover, **1993**.
- [7] A. Möller, G. Meyer, *Thermochim. Acta*, **1992**, 210, 147.
- [8] M. Simon, G. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 460.
- [9] C. Wüstfeld., Th. Vogt, U. Löchner, J. Strähle, H. Fueß, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1013.
- [10] C. Plitzko, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**.
- [11] R.A. Schöning, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**.
- [12] D. Göbbels, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **1998**.
- [13] M. Strecker, *Dissertation*, Universität Hannover, **1994**.
- [14] W. Weber, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1996**.
- [15] Organikum, **1986**, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- [16] N. Böhmer, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln **1999**.
- [17] STOE & CIE GmbH: Stoe Automatic X-Ray Powder Diffractometer Systems, Darmstadt.
- [18] Edmund Bühler GmbH & Co: High-Temperature X-Ray Diffraction, Bodelshausen
- [19] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, **1980**, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo).  
Netzsch: Bedienungsanleitung Simultan-Thermo-Analyse STA 409 C, Selb.
- [20] A. Kettrup, *Analytiker-Taschenbuch*, **1984**, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo).
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in organischer Chemie*, **1995**, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag (Stuttgart, New York).
- [22] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *LAZY PULVERIX*, *J. Appl. Cryst.*, **1977**, 10, 73.

- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 /-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1986 / 1997**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 /-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1993 / 1997**.
- [25] G. Bergerhoff, DIAMOND 2.1c, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn **1999**.
- [26] Stoe & Cie, VISUAL X-POW 1.03, Darmstadt **1996**.
- [27] Stoe & Cie, VISUAL WIN-X-POW 1.04, Darmstadt **1998**.
- [28] Stoe & Cie, X-RED 1.07, Darmstadt **1996**.
- [29] Stoe & Cie, X-SHAPE 1.01, Darmstadt **1996**.
- [30] V. H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1957**, 290, 1.
- [31] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, *Phys. Status Solidi A*, **1986**, 96, 407.
- [32] F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *Can. Miner.*, **1975**, 13, 377.
- [33] G. Meyer, M. S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, **2000**, 28, 53.
- [34] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1924**, 46, 2738.
- [35] H. Faget, J. Grannec, A. Tressaud, V. Rodriguez, T. Roisnel, I. N. Flerov, M.V. Gorev, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, 33, 893.
- [36] A. J. C. Wilson (Ed.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. C, **1992**, Kluwer Academic Press (Dordrecht / Holland).
- [37] A. Bohnsack, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 173.
- [38] M. Roos, J. Wittrock, G. Meyer, S. Fritz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1179.
- [39] K. A. Hofman, *Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie*, Vieweg, Braunschweig, **1918**.
- [40] P. Nockemann, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2000**.
- [41] I.V. Tananaev, V. P. Orlovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1962**, 7, 1192. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1963**, 8, 567.
- [42] G. Meyer, Inst. für Anorg. Chemie., Universität Hannover, *ICDD Grand-in-Aid*, **1993**.

- [43] D. Klein, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2000**.
- [44] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 618, 13.
- [45] M. Simon, *Dissertation*, Universität Hannover, **1994**.
- [46] A. Bellanca, *Ricerca scient. e ricostr.*, **1947**, 17, 1360.
- [47] M. Weishaupt, H. Bezler, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 440, 52.
- [48] M. Roos, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1999**.
- [49] D. Göbbels, *Dissertation*, Universität zu Köln **2000**.
- [50] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley Interscience Publication, 3<sup>rd</sup> Edition, **1978**, New York-Toronto.
- [51] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., **1988**, Thieme; *Schwingungsfrequenzen I*, 1. Aufl. **1981**, Thieme.
- [52] G. Beck, A. Gasser, *Anal. Chim. Acta*, **1949**, 3, 41.
- [53] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 73.
- [54] S. Bremm, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 627, 407.
- [55] M.A. Mikhailov, D.G. Epov, G.P. Shchetinina, M.V. Barinova, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSr Ser. Khim. Nauk*, **1974**, 4, 114.
- [56] K. Rajeshwar, E. Secco, *Can. J. Chem.*, **1977**, 55, 2620.
- [57] B.N. Ivanov-Emin, T.N. Susanina, A.I. Ezhov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1967**, 12, 11.
- [58] B. Hajek, *Z. Chem.*, **1962**, 2, 252.
- [59] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 1393.
- [60] G. Meyer, *Prog. Solid State Chem.*, **1982**, 14, 141.
- [61] G. Meyer, in: *Synthesis of Lanthanides and Actinide Compounds*, G. Meyer, L. R. Morss (Hrsg.), *Kluwer Acad. Publ.*, Dordrecht **1991**, 145.
- [62] M.S. Wickleder, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 457.
- [63] A. Leineweber, H. Jacobs, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 381.
- [64] A. Leineweber, M.W. Friedriszik, H. Jacobs, R. Eßmann, G. Böttgen, F. Fauth, P. Fischer, *Z. Kristallogr., Suppl. 16*, **1999**, 46

## V. Anhang

### 5.1 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

Wellenlänge $[\text{CuK}_\alpha]$ : 1,540598 Å	
2 $\Theta$ -Fenster: 0,070	Final 2 $\Theta$ -Fenster: 0,070
2 $\Theta$ -Nullpunkt: 0,1140 (refineable)	2 $\Theta$ -Nullpunkt: 0,128(21)
Symmetrie: Monoklin	
Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14)	
<b>Ermittelte Zellparameter [pm]:</b>	<b>Verfeinerte Zellparameter [pm]:</b>
Gitterkonstante a: 650,0	Gitterkonstante a: 649,9(4)
Gitterkonstante b: 651,4	Gitterkonstante b: 651,5(4)
Gitterkonstante c: 949,0	Gitterkonstante c: 949,4(4)
Winkel $\beta$ : 90,41°	Winkel $\beta$ : 90,33(5)°
	Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$ : 402,0(5)

N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
1	13,691				nicht indiziert		4,7	6,4628	
2	16,433	0	1	1	16,489	0,0559	100,0	5,3898	5,3717
3	18,664	0	0	2	18,677	0,0130	23,9	4,7503	4,7471
4	19,220	1	1	0	19,275	0,0551	40,8	4,6142	4,6011
5	22,266				nicht indiziert		4,6	4,0326	
6	26,284				nicht indiziert		2,7	3,3879	
7	26,891	1	1	2	26,909	0,0187	23,0	3,3129	3,3106
8	27,055	1	1	2	27,021	0,0335	24,4	3,2932	3,2972
9	27,362	0	2	0	27,358	0,0042	24,5	3,2568	3,2573
10	28,959	0	2	1	28,957	0,0026	1,7	3,0808	3,0810
11	30,696	1	2	0	30,677	0,0195	10,8	2,9102	2,9121
12	31,355	1	0	3	31,342	0,0133	8,2	2,8506	2,8518
13	32,199	2	1	1	32,215	0,0166	9,2	2,7778	2,7764
14	33,357	2	0	2	33,296	0,0612	5,8	2,6839	2,6887
		0	2	2	33,333	0,0242		2,6858	2,6858
15	34,326	1	1	3	34,298	0,0283	3,7	2,6104	2,6124
16	36,270	1	2	2	36,201	0,0696	6,3	2,4748	2,4794
		2	1	2	36,282	0,0118			2,4740
17	37,986				nicht indiziert		5,8	1,7566	
18	39,150	2	2	0	39,125	0,0251	25,6	2,2991	2,3005
19	42,184	1	2	3	42,192	0,0078	1,0	2,1405	2,1401
20	42,850	3	0	1	42,835	0,0157	6,4	2,1088	2,1095
		1	1	4	42,911	0,0609			2,1059
21	43,946	1	3	0	43,925	0,0212	6,4	2,0587	2,0596
		3	1	0	44,013	0,0664			2,0557
22	45,080	1	3	1	45,020	0,0601	5,8	2,0095	2,0120
		3	1	1	45,034	0,0459			2,0114
		3	1	1	45,142	0,0615			2,0069

N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
23	45,601				<b>nicht indiziert</b>		1,4	1,4636	
24	45,988	0	3	2	45,919	0,0692	1,0	1,9719	1,9747
25	47,319	2	0	4	47,254	0,0644	5,5	1,9195	1,9220
		0	2	4	47,351	0,0323			1,9183
26	47,481	2	0	4	47,530	0,0494	4,9	1,9133	1,9115
27	48,265	3	1	2	48,303	0,0375	7,2	1,8841	1,8827
28	48,425				<b>nicht indiziert</b>		8,5	1,8782	
29	50,135	1	0	5	50,084	0,0511	4,8	1,8181	1,8198
30	51,646	3	2	1	51,576	0,0693	7,9	1,7684	1,7706
31	52,979	3	1	3	52,937	0,0420	1,0	1,7270	1,7283
		1	3	3	52,956	0,0228			1,7277
32	55,567				<b>nicht indiziert</b>		3,0	1,6525	
33	55,952	0	2	5	56,012	0,0602	3,7	1,6421	1,6404
34	56,608	4	0	0	56,600	0,0084	2,3	1,6246	1,6248
35	58,279	0	0	6	58,438	0,0174	2,9	1,5819	1,5824
36	58,830				<b>nicht indiziert</b>		2,7	1,5684	
37	59,393	1	3	4	59,422	0,0291	3,6	1,5549	1,5542
		4	1	1	59,438	0,0451			1,5538
38	60,418				<b>nicht indiziert</b>		1,1	1,5309	
39	62,096	1	1	6	62,053	0,0436	1,3	1,4935	1,4945
		4	1	2	62,090	0,0069			1,4937
40	62,333				<b>nicht indiziert</b>		1,8	1,4884	
41	64,052	4	2	0	63,983	0,0689	3,0	1,4526	1,4540
42	66,111	1	4	3	66,086	0,0249	1,7	1,4122	1,4127
43	67,301	3	1	5	67,249	0,0520	1,2	1,3901	1,3911
		2	4	2	67,252	0,0491			1,3910
		1	2	6	67,370	0,0696			1,3889
44	76,809	2	4	4	76,832	0,0228	2,1	1,2400	1,2397
45	77,490	2	1	7	77,429	0,0611	1,2	1,2308	1,2316
		1	2	7	77,497	0,0065			1,2307

## 5.2 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{NH}_4)_3\text{ScCl}_6$

Wellenlänge $[\text{CuK}_\alpha]$ : 1,540598 Å	
2 $\Theta$ -Fenster: 0,070	Final 2 $\Theta$ -Fenster: 0,050
2 $\Theta$ -Nullpunkt: -0,1238 (refineable)	2 $\Theta$ -Nullpunkt: -0,14(6)
Symmetrie: Monoklin	
Raumgruppe: C2/c (Nr. 15)	
<b>Ermittelte Zellparameter [pm]:</b>	<b>Verfeinerte Zellparameter [pm]:</b>
Gitterkonstante a: 2542,5	Gitterkonstante a: 2541,0(5)
Gitterkonstante b: 770,8	Gitterkonstante b: 770,7(2)
Gitterkonstante c: 1249,4	Gitterkonstante c: 1248,0(4)
Winkel $\beta$ : 99,89°	Winkel $\beta$ : 99,85(14)°
	Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$ : 2407,7(2)

N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
1	8,008				nicht indiziert		8,3	11,0311	
2	12,800				nicht indiziert		7,1	6,9104	
3	14,436	0	0	2	14,398	0,0381	62,6	6,1306	6,1467
4	15,002				nicht indiziert		18,3	5,9009	
5	16,585				nicht indiziert		61,7	5,3408	
6	17,236				nicht indiziert		14,9	5,1405	
7	22,256				nicht indiziert		26,2	3,9912	
8	23,518				nicht indiziert		11,2	3,7798	
9	24,380				nicht indiziert		14,2	3,6480	
10	27,454	7	1	0	27,468	-0,0141	12	3,2461	3,2445
		-4	2	1	27,474	-0,0202			3,2438
11	28,992	0	0	4	29,031	-0,0390	26	3,0774	3,0733
		-7	1	2	29,034	-0,0429			3,0729
12	29,899				nicht indiziert		12,8	2,9860	
13	31,069	2	0	4	31,104	-0,0348	24,8	2,8762	2,8731
14	31,602	-6	2	1	31,571	0,0320	100	2,8288	2,8316
		6	2	0	31,578	0,0250			2,8310
15	32,123	1	1	4	32,091	0,0320	25,8	2,7842	2,7869
16	32,702				nicht indiziert		38,9	2,7362	
17	33,396	-4	2	3	33,389	0,0069	64,8	2,6809	2,6814
18	34,715	3	1	4	34,764	-0,0484	14,7	2,5820	2,5785
19	35,967	1	3	1	35,991	-0,0234	15	2,4949	2,4934
20	36,627				nicht indiziert		12	2,4515	
21	40,324				nicht indiziert		8,8	2,2348	
22	43,294	5	3	2	43,260	0,0333	19,8	2,0882	2,0897
		-12	0	2	43,308	-0,0147			2,0875
		7	3	0	43,329	-0,0357			2,0865
		12	0	0	43,330	-0,0361			2,0865
23	43,526	-2	0	6	43,483	0,0422	21,8	2,0776	2,0795
		7	1	4	43,558	-0,0319			2,0761



N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
24	47,147	0	4	0	47,132	0,0150	15	1,9261	1,9267
25	47,852	-9	3	1	47,866	-0,0140	11,2	1,8994	1,8989
26	49,870	7	1	5	49,851	0,0191	14,1	1,8271	1,8278
27	50,909	8	2	4	50,871	0,0380	13,6	1,7923	1,7935
28	52,700	-3	1	7	52,705	-0,0048	55	1,7355	1,7353
29	57,807	8	0	6	57,803	0,0035	11,7	1,5937	1,5938
30	62,662	-3	5	2	62,616	0,0464	24,9	1,4814	1,4824
		-10	4	3	62,617	0,0446			1,4823
		-12	2	6	62,625	0,0366			1,4822
		-7	1	8	62,703	-0,0414			1,4805
		12	2	4	62,708	-0,0462			1,4804
31	64,314	10	4	2	64,328	-0,0137	9,9	1,4473	1,4470
		17	1	0	64,344	-0,0302			1,4467

### 5.3 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{NH}_4\text{GdF}_4$

Wellenlänge $[\text{CuK}_\alpha]$ : 1,540598 Å	
2 $\Theta$ -Fenster: 0,070	Final 2 $\Theta$ -Fenster: 0,030
2 $\Theta$ -Nullpunkt: 0,0275 (refineable)	2 $\Theta$ -Nullpunkt: -0,026(5)
Symmetrie: Monoklin	
Raumgruppe: $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)	
<b>Ermittelte Zellparameter [pm]:</b>	<b>Verfeinerte Zellparameter [pm]:</b>
Gitterkonstante a: 858,54	Gitterkonstante a: 856,69(9)
Gitterkonstante b: 727,86	Gitterkonstante b: 724,16(6)
Gitterkonstante c: 632,44	Gitterkonstante c: 632,08(10)
Winkel $\beta$ : 90°	Winkel $\beta$ : 89,62(8)°
	Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$ : 392,13(10)

N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
1	10,326	1	0	0	10,318	0,0083	100	8,5600	8,5669
2	16,012	1	1	0	16,013	-0,0011	24,6	5,5308	5,5304
3	21,328	1	1	1	21,331	-0,0029	19,5	4,1627	4,1622
4	23,135				nicht indiziert		11,8	3,8414	
5	24,123	2	1	0	24,12	0,0033	31	3,6863	3,6868
6	26,297				nicht indiziert		9	3,3862	
7	27,998	2	1	1	27,995	0,0025	28	3,1844	3,1846
8	28,383	0	2	1	28,385	-0,0012	25,8	3,1419	3,1418
9	30,272	1	2	1	30,276	-0,004	25,7	2,9501	2,9497
10	32,604	1	1	2	32,607	-0,0029	8,1	2,7442	2,7440
11	36,668	3	1	1	36,665	0,0025	12,3	2,4489	2,4490
12	37,449	2	1	2	37,451	-0,0014	24,6	2,3995	2,3994
13	40,62				nicht indiziert		9	2,2193	
14	42,172	4	0	0	42,159	0,0125	12,8	2,1411	2,1417
15	42,965	2	3	0	42,975	-0,0098	17	2,1034	2,1029
16	44,52	3	1	2	44,518	0,0022	20,3	2,0335	2,0336
17	45,421	2	3	1	45,416	0,0049	21,2	1,9952	1,9954
18	46,066	1	1	3	46,063	0,0028	9,7	1,9688	1,9689
19	49,399	3	3	0	49,398	0,0012	9,9	1,8434	1,8435
		4	2	0	49,401	-0,0017			1,8434
20	49,806	2	1	3	49,807	-0,0008	12,6	1,8293	1,8293
		3	2	2	49,824	-0,0174			1,8287
21	50,041	0	2	3	50,048	-0,0071	14,7	1,8213	1,8211
22	51,246	1	2	3	51,246	-0,0001	16,2	1,7813	1,7813
23	51,595	3	3	1	51,604	-0,009	38,9	1,7700	1,7697
		4	2	1	51,606	-0,0118			1,7697
24	52,194	2	3	2	52,205	-0,0107	11	1,7511	1,7508
25	53,441	5	0	0	53,433	0,0072	11,8	1,7132	1,7134
26	59,793	1	4	2	59,805	-0,0121	10,2	1,5454	1,5451
27	61,597	5	2	1	61,606	-0,0093	14,7	1,5044	1,5042
28	67,466	3	3	3	67,451	0,0149	11,6	1,3871	1,3874
		4	2	3	67,453	0,0125			1,3873

N	2 $\Theta$ [obs]	H	K	L	2 $\Theta$ [calc]	obs-calc	Intensität	d [obs]	d [calc]
29	70,14	2	5	1	70,131	0,0086	8,2	1,3406	1,3408
30	72,658	6	2	1	72,683	-0,0245	11	1,3003	1,2999
31	74,922	4	4	2	74,907	0,0149	10,4	1,2665	1,2667
32	76,254	5	2	3	76,237	0,0169	10,2	1,2476	1,2479
33	80,209	2	1	5	80,206	0,0026	12,5	1,1958	1,1958
		3	5	2	80,217	-0,0087			1,1957
34	81,988	1	6	1	81,984	0,0041	9	1,1743	1,1743
35	83,4	5	4	2	83,404	-0,004	9,2	1,1579	1,1579

---

## Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, daß sie - abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] N. Böhmer, G. Meyer: Die Einwirkung von Ammoniumfluorid auf Scandium: Synthese und Kristallstrukturen von  $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{ScF}_6]_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1248.
- [2] N. Böhmer, G. Meyer: Darstellung und Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Sc}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ , *Z. Kristallogr., Suppl.* **18**, **2001**, 125.

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer, gilt mein sehr großer Dank für seinen Rat und Unterstützung während dieser Arbeit. Weiterhin danke ich ihm für sein stetes Interesse, den sehr guten Arbeitsbedingungen, dem großen Forschungsfreiraum und das offene Ohr für die großen und kleinen Probleme des nicht nur Uni-Alltags.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder danke ich für die Übernahme des Korreferats, sowie zusammen mit Dr. Claudia Wickleder für die unzähligen Ratschläge sowie die vielen Diskussionen, Anregungen und Tipps, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Weiterhin für die vielen „Drinks“ und geselligen Runden in Brühl.

Dr. Dirk Hinz-Hübner gilt mein großer Dank für die Unterstützung bei allen pulverdiffraktometrischen Problemen, den vielen Ratschlägen, Anregungen und guten Tipps während und im besonderen in der Endphase dieser Arbeit.

Dr. Angela Möller danke ich für die stete Unterstützung bei allen kristallographischen und spektroskopischen Problemen.

Meinen Laborkollegen Stephan, Peter A. und Peter N. gebührt mein großer Dank für die Unterstützung, Rat und die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Nicht zuletzt auch für ihre Geduld während der Biologenpraktika, wenn das Labor 407 mal wieder wegen Überfüllung aus allen Nähten platzte..., oder das Telefon einen Dauerton von sich gab...

Dirk Göbbels gilt mein Dank für seine vielen Tipps, Ratschläge und Unterstützung in der Ammoniumhalogenidchemie und der Pulverdiffraktometrie, sowie zusammen mit Niels für die netten Feten, wo die Whiskyflaschen einfach nicht leer zu kriegen waren (oder doch?).

Dem „Fast-Frauenlabor“ 109a (Dirks Nebenraum zählt ja nicht so ganz) als da wären: Claudia, Monika, Gabi, Heike, Petia, Anja, und Wassiliki danke ich für die vielen lustigen Teerunden (egal, ob traurig oder nicht: d.h. ohne oder mit Kohlenhydraten) nach der Mensa, dem Asyl während der Biologenpraktika, sowie der vielen netten Dinge zwischendurch, die das Leben in der Uni leichter machten.

Anja danke ich besonders für das „Coachen“ durchs Telefon während der Erstellung dieser Arbeit. Allen anderen Arbeitskollegen, die nicht namentlich erwähnt sind, gilt ebenfalls mein Dank.

Besonderer Dank gebührt den Angestellten des Institutes, zu nennen sind hier vor allem Ingrid Müller, Regina Schulze und Horst Schumacher für die vielen durchgeführten Messungen an den Geräten und die unzähligen kleinen und großen Gefälligkeiten zwischendurch.

Zum Schluß gilt natürlich mein großer Dank meinen Eltern, Tante und Freunden, ohne deren Unterstützung in den letzten Jahren dies alles nicht möglich gewesen wäre.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Norbert Böhmer  
Geburtstag: 03.04.1967  
Geburtsort: Porz-Wahn, jetzt Köln  
Anschrift: Gilsonstr. 16, 51145 Köln-Porz-Elsdorf  
Eltern: Peter Josef Böhmer und Margret Böhmer, geb. Englert  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

8/1973 - 7/1976 Kath. Grundschule in Porz-Urbach  
9/1976 - 5/1986 Stadt. Gymnasium in Köln-Porz  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulstudium

10/1986 Chemie an der Universität zu Köln  
11/1994 Vordiplom  
10/1998 mündliche Diplomhauptprüfung  
10/98 - 07/99 Diplomarbeit über „**Reaktionen von intermetallischen Phasen mit Ammoniumhalogeniden**“

## Promotion

seit 07/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

## Praktische Tätigkeiten

- 07/86 - 10/91      Werkstudent bei der Firma Total Walther Feuerschutz GmbH  
11/94 - 07/95      in Köln-Dellbrück mit folgenden Aufgabenschwerpunkten:  
Auftragsabwicklung aller Versandaufträge der unternehmenseigenen und der verbundenen Konzernunternehmen mit terminlicher Koordination und Kontrolle, sowie Abwicklung des kommissionsgebundenen Zukaufs. Pflege und auftragsbezogene Programmierung von Modulen eines PPS-Systems auf einer Prime 6550, Betriebssystem PRIMOS Rev.22. Mitarbeiterschulungen in den Bereichen: PPS-Stücklistenwesen, Bestellwesen, Organisations-Ablauf und allgemeiner EDV. Mitarbeit bei der EDV-gerechten Umsetzung von Fertigungsaufträgen im Bereich Rohrfertigung, Pulverbeschichtung, HRD-, INERGEN<sup>®</sup>-, CO<sub>2</sub>- und Sprinklerfeuerlöschanlagen.
- 1998 - 2000      Praktikumsassistent im Anorg.-chem. Grundpraktikum für Chemiker und Biologen.
- 2001              Praktikumsleiter im Anorg.-chem. Grundpraktikum für Biologen.

**Sprachkenntnisse**    Englisch, Wirtschaftsenglisch

## Sonstige Kenntnisse

- 10/92 - 02/93      Kursus und Prüfung zur eingeschränkten Sachkenntnis nach §13 Abs. 2 der Gefahrstoffverordnung.
- EDV-Kenntnisse: Grundlagen in Produktionsplanungssystemen (PPS) und Vertriebsinformationssystemen (VIS) und deren Anpassung nach betriebsinternen Anforderungen.
- Software-Pakete: PageMaker, Word, Excel, Designer, div. bildverarbeitenden Software, div. Chemiesoftware.

## Interessen

Musik (Keyboard, elektr. Orgel)  
Sportschießen (Klein- und Großkaliber)  
Modellbau  
Literatur  
Irland, Schottland, USA